

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C11D 17/06, 3/04	A1	(11) 国際公開番号 WO98/10052 (43) 国際公開日 1998年3月12日(12.03.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03095 (22) 国際出願日 1997年9月3日(03.09.97) (30) 優先権データ 特願平8/257416 1996年9月6日(06.09.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 新田秀一(NITTA, Hideichi)[JP/JP] 山下博之(YAMASHITA, Hiroyuki)[JP/JP] 斉藤 淳(SAITO, Jun)[JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP) (74) 代理人 弁理士 細田芳徳(HOSODA, Yoshinori) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所 Osaka, (JP)		(81) 指定国 BR, CN, JP, US, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: DETERGENT PARTICLES, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, AND DETERGENT COMPOSITION HAVING HIGH BULK DENSITY (54) 発明の名称 洗剤粒子及びその製造方法、並びに高嵩密度洗剤組成物 (57) Abstract Detergent particles comprising a non-soap, anionic surfactant and an inorganic salt not detected by X-ray diffractometry, wherein the molar ratio of the inorganic salt to the surfactant is (0.1 to 1.0):1; and a process for preparing detergent particles comprising the step of dry neutralizing a liquid acid precursor of a non-soap, anionic surfactant with a water-soluble solid alkaline inorganic material, wherein an inorganic acid is used in an amount of 0.1 to 1.0 mol per mol of the liquid acid precursor of the surfactant. The detergent particles are featured by having very low particle tackiness and more pores, and the use of the same results in the formation of a detergent composition with a small diameter and a high bulk density in a high yield.		

(57) 要約

本発明は、非石鹼性陰イオン界面活性剤及びX線回折法で検出されない無機塩を含有する洗剤粒子であって、モル比にて〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝0.1～1.0である洗剤粒子、並びに非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体を、水溶性固体アルカリ無機物質で乾式中和を行う工程を有する洗剤粒子の製造方法であって、乾式中和を行うにあたり、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体1モルに対して、無機酸を0.1～1.0モルの比率で存在させる洗剤粒子の製造方法の発明である。上記洗剤粒子は、極めて低い粒子粘着性を示し、より多くの細孔を有するという特徴をもち、上記洗剤粒子を用いることにより、粒径の小さな高嵩密度洗剤組成物を高収率で得ることができる。

PCTに基づいて公開される国際出版のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロバキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KC	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LC	セント・ルシア	SD	スーダン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン				

明 細 書

洗剤粒子及びその製造方法、並びに高嵩密度洗剤組成物

技術分野

本発明は非石鹼性陰イオン界面活性剤及び無機塩を含有する洗剤粒子に関する。本発明は乾式中和によりかかる洗剤粒子を製造する方法に関する。さらに本発明は、かかる洗剤粒子を含有する高嵩密度洗剤組成物に関する。

背景技術

洗剤工業界では最近、嵩密度の比較的高い粉末洗剤の製造方法が注目されている。陰イオン界面活性剤、例えばアルキルベンゼンスルホネートを含むこの種の粉末は、前記陰イオン界面活性剤の酸前駆体をその場で水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムのようなアルカリによって中和しながら製造されている。

例えば、特開昭 60-72999 号公報及び GB 2 166 452 B には、洗浄作用成分たるスルホン酸と炭酸ナトリウムと水とを強力な剪断装置で混合し、得られた固体物質を 40℃以下に冷却してから微粉碎し、その結果得られた微粉を粒状化する方法が開示されている。この方法は、これまでに提案されてきた方法の典型をなすものであって、中和反応生成物が団子状であり、中和反応を生起させるのに必要な極めて大きいエネルギーを供給できるニーダーのような混練装置を必要とする。

GB 1 369 269 には、剪断装置を備えたミキサー、例えばレディゲのプロシェアミキサーで、洗浄作用成分たるスルホン酸を炭酸ナトリウム粉末と激しく混合することによって陰イオン系洗剤を製造する方法が開示されている。この方法において団子状ではなく粒状の物質を得るためには、上記二成分の混合物中にガス流を吹き込んで、反応物質を適当に流動化しかつ混合する必要がある

。この処理を行うためには、ミキサーをかなり複雑に改造しなければならない。また、中和反応を促進するための水を加えないため、この反応の進行が緩慢であり、従って比較的粗い生成物が形成される。

特開平 3 - 3 3 1 9 9 号公報には、高速ミキサー／造粒機中、55℃以下の温度で乾式中和後、液体バインダーの添加により粒状化する洗剤組成物の製造方法が開示されている。特開平 4 - 3 6 3 3 9 8 号公報には高速ミキサー／造粒機中、55℃以上の温度で乾式中和後、液体バインダーの添加により粒状化する洗剤組成物の製造方法が開示されている。特開平 3 - 1 4 6 5 9 9 号公報には、連続型高速ミキサーで乾式中和後中速ミキサーで高嵩密度化し、ついで冷却及び／又は乾燥することにより粒状化する洗剤組成物の製造方法が開示されている。

上記の製造方法によって得られる洗剤組成物は小さい粒径の粒子を含むものであるが、實際上、所望のより小さな粒径の粒子を含有してなる洗剤組成物の収率向上には改善の余地があるものであった。

また、上記の製造方法においては、粒径の小さい粒子からなる洗剤組成物を得る方法として、粉末温度、含水率及び粉末混合効率等の操作方法変数を最適化したに過ぎず、粒子の凝集および粗粒化の原因である陰イオン界面活性剤由来の粘着性を根本的に改善するものではなかった。

また、特表平 7 - 5 0 3 7 5 0 号公報には、酸形の陰イオン界面活性剤を高剪断ミキサー中で、粒子 50%容積ベースでの直径 5 μ m 未満の粒状中和剤（炭酸 Na）によって中和し、洗剤粒子を製造する方法が開示されている。

しかしながらこの公報には、所望の粒径の洗剤組成物の収率向上についての何らの記載や示唆もない。

本発明の目的は、粘着性が抑制され、かつ小さな粒径を有する洗剤粒子を提供することである。

また、本発明の目的はかかる洗剤粒子の製造方法を提供することである。

さらに本発明の目的は、かかる洗剤粒子を含有してなる高嵩密度洗剤組成物を提供することである。

本発明のかかる目的及び他の目的は以下の開示により明らかにされるであろう。

発明の開示

即ち、本発明の要旨は、

- 〔１〕 非石鹼性陰イオン界面活性剤及びX線回折法で検出されない無機塩を含有する洗剤粒子であって、モル比にて〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝0.1～1.0である洗剤粒子、
- 〔２〕 洗剤粒子中の非石鹼性陰イオン界面活性剤が28重量％以上50重量％未満である前記〔１〕記載の洗剤粒子、
- 〔３〕 洗剤粒子中の非石鹼性陰イオン界面活性剤が10重量％以上28重量％未満であり、且つモル比にて〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝0.3～1.0である前記〔１〕記載の洗剤粒子、
- 〔４〕 非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体を、水溶性固体アルカリ無機物質で乾式中和を行う工程を有する洗剤粒子の製造方法であって、乾式中和を行うにあたり、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体1モルに対して、無機酸を0.1～1.0モルの比率で存在させる洗剤粒子の製造方法、
- 〔５〕 乾式中和を行う工程の後、さらに流動助剤を添加して表面改質を行う工程を有する前記〔４〕記載の製造方法、
- 〔６〕 乾式中和を行う工程の後、さらに液体成分を添加する工程を有する前記〔４〕記載の製造方法、
- 〔７〕 液体成分を添加する工程の後、さらに流動助剤を添加して表面改質を行う工程を有する前記〔６〕記載の製造方法、
- 〔８〕 非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体がSO₃ガススルホン化

法によって得られる直鎖アルキルベンゼンスルホン酸である、前記〔４〕～〔７〕いずれか記載の製造方法、

〔９〕 非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体に予め存在している無機酸の量が、該液体酸前駆体１モルに対して、０．０９モル以下である前記〔４〕～〔８〕いずれか記載の製造方法、

〔１０〕 無機酸が硫酸又はリン酸である前記〔４〕～〔９〕いずれか記載の製造方法、

〔１１〕 得られる洗剤粒子中の非石鹼性陰イオン界面活性剤が２８重量％以上５０重量％未満であって、モル比にて〔Ｘ線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝０．１～１．０である前記〔４〕～〔１０〕いずれか記載の製造方法、

〔１２〕 得られる洗剤粒子中の非石鹼性陰イオン界面活性剤が１０重量％以上２８重量％未満であって、モル比にて〔Ｘ線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝０．３～１．０である前記〔４〕～〔１０〕いずれか記載の製造方法、

〔１３〕 前記〔１〕～〔３〕いずれか記載の洗剤粒子を、又は前記〔４〕～〔１２〕いずれか記載の製造方法により得られる洗剤粒子を含有してなる、嵩密度５００ｇ／Ｌ以上の高嵩密度洗剤組成物、に関するものである。

図面の簡単な説明

図１は、比較例１３において得られた洗剤粒子のＸ線回折パターンを示す図である。測定はＸ線回折装置（理学電機（株）製、RAD-RC）を用いて行った。図中、矢印は粉末の硫酸ナトリウムの回折ピークの位置を示す。

図２は、粉末の硫酸ナトリウムのＸ線回折パターンを示す図である。

図 3 は、洗剤組成物の調製において原料として添加する硫酸ナトリウムの量と、X線回折分析における $d = 2.78$ における回折ピークの強度の関係を示すグラフである。このグラフは、洗剤組成物のX線回折により求められる回折ピークの強度から、洗剤組成物に含まれる原料として添加された「粉末の硫酸ナトリウム」を定量するための検量線として用いることができる。

図 4 は、実施例 12 において得られた洗剤組成物のX線回折パターンを示す図である。図中、矢印は粉末の硫酸ナトリウムの回折ピークの位置を示す。

図 5 は、原料の組成から算出される洗剤組成物中の理論上の硫酸ナトリウムの全量と、イオンクロマトグラフィーにより定量される該洗剤組成物中の硫酸ナトリウムの量との関係を示すグラフである。このグラフは、実施例 11、12、13、16、17、18、21 及び比較例 11、16、19 において化学的に求められた、洗剤組成物中の硫酸ナトリウム量をもとに作成された。このグラフは、洗剤組成物に含有される「全ての硫酸ナトリウム」の量を求めるための検量線として用いることができる。

図 6 は、実施例 11 において得られた洗剤組成物、及び比較例 11 において得られた洗剤組成物の FT-IR/PAS 測定により得られた、洗剤組成物の表面からの深さと相対強度（硫酸ナトリウムの回折ピーク強度と $LAS-Na$ との回折ピーク強度の比）との関係を示すグラフである。ここで、太線は実施例 11 のデータを示し、細線は比較例 11 のデータを示す。

図 7 は、実施例 18 において得られた洗剤組成物、及び比較例 16 において得られた洗剤組成物の、細孔直径と細孔体積との関係を示すグラフである。ここで、太線は実施例 18 のデータを示し、細線は比較例 16 のデータを示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明の洗剤粒子の製造方法は、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体を、水溶性固体アルカリ無機物質で乾式中和を行う工程を有する洗剤粒子の製造方法であって、乾式中和を行うにあたり、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体 1 モルに対して、無機酸を 0.1 ～ 1.0 モルの比率で存在させることを特徴とする。

本発明において、上記方法によって、洗剤粒子及び高嵩密度洗剤組成物を製造できる。すなわち、意図的な無機酸の存在下で、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体を水溶性固体アルカリ無機物質で乾式中和して得られる粒子は、無機酸由来の中和塩が粒子内部よりも粒子表面近傍において相対的に多く存在することにより、粒子の粘着性が低く、かつ粒径の小さい粒子となる。また、粒子の粘着性が抑制されることから、粒子凝集を起こすことなく界面活性剤の含有量が高い粒子が得られる。

本発明の製造方法における乾式中和の態様としては、所定量の無機酸の存在下で乾式中和が行われる態様であれば特に限定されるものではないが、例えば、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体と無機酸の混合物と、水溶性固体アルカリ無機物質とを混合して乾式中和を行う態様が挙げられる。以下、本発明の製造方法の一例としての上記の態様について、より詳細に説明する。

本態様においては、1) 混合工程、2) 乾式中和工程、の各工程に分けることができる。次いで各工程について説明する。

1) 混合工程

本工程は、乾式中和に先立ち、予め非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体と無機酸を混合する工程である。

非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体とは、非石鹼性陰イオン界面活性剤の前駆体であって酸形態を示し、液状のものをいい、中和反応により塩を形成

するものである。よって非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体としては公知の陰イオン界面活性剤の前駆体であって上記の性質を有するものであれば特に限定されるものではなく、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸（LAS）、 α -オレフィンスルホン酸（AOS）、アルキル硫酸（AS）、内部オレフィンスルホン酸、脂肪酸エステルスルホン酸、アルキルエーテル硫酸、ジアルキルスルホコハク酸等が例示される。液体酸前駆体は一成分のみを用いても良く、二成分以上を組み合わせ用いても良い。

本発明で用いられる好ましい無機酸として、硫酸およびリン酸が挙げられる。より好ましい無機酸としては、硫酸が挙げられる。また、本発明で用いられる非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体の中で、その製造方法により残存硫酸を含むものがある。

本発明で好ましい液体酸前駆体として挙げられる直鎖アルキルベンゼンスルホン酸は、以下の代表的な二方法により、製造される。

①オレウム（発煙硫酸）スルホン化法

②SO₃ガススルホン化法

①は、古典的な直鎖アルキルベンゼンスルホン酸の製造法であって、生成物中には直鎖アルキルベンゼンスルホン酸1モルに対して、0.3モル程度の硫酸を含み得る。又、②は、生成物中の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸の純度が高く、残存硫酸の量は比較的低く、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸1モルに対して、通常残存硫酸は0.2モル以下である。現在は、品質及び生産性の面から、純度の高い直鎖アルキルベンゼンスルホン酸の製造法として、主として②の製造法が用いられ、本発明においては、②により製造された直鎖アルキルベンゼンスルホン酸を好適に用いる。

このように、非石鹼性陰イオン界面活性剤の前駆体には無機酸が予め存在している場合がある。このような無機酸の量、即ち、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体中に予め存在する無機酸の量は特に限定されるものではないが、得

られる洗剤粒子の色相の観点から、該液体酸前駆体 1 モルに対して 0.09 モル以下であることが好ましく、0.06 モル以下であることがより好ましい。

本発明の製造方法において存在させる無機酸の量は、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体 1 モルに対して 0.1～1.0 モルであり、好ましくは該前駆体 1 モルに対して 0.1～0.8 モル、より好ましくは 0.15～0.65 モル、さらに好ましくは 0.2～0.6 モル、特に好ましくは 0.25～0.55 モルである。洗剤粒子の粗粒化抑制の観点から 0.1 モル以上であることが好ましく、濃縮洗剤の配合組成の自由度確保の観点から 1.0 モル以下であることが好ましい。なかでも、洗剤粒子を後述する多孔質にする観点から該前駆体 1 モルに対して 0.3 モル以上が好ましく、より好ましくは 0.3～1.0 モルであり、さらに好ましくは 0.3～0.8 モルであり、特に好ましくは 0.35～0.7 モルである。

また、後述の実施例からも明らかなように、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体と無機酸の比率を変化させることで、中和粒子の粘着性及び／又は多孔度を変えることができる。

従って、粒子中の非石鹼性陰イオン界面活性剤の含有量、無機酸の種類あるいは他の添加剤等の違いにより、上記比率は適宜選択、調整すればよい。

即ち、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体中に予め存在する無機酸の量が上記の範囲に満たない場合、又は該液体酸前駆体中に予め存在する無機酸の量が上記の範囲内であっても、更に粒子の粘着性を抑制したい場合、及び／又は粒子の多孔度を高めたい場合、又はより小さな中和粒子を得たい場合、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体等の原料成分に無機酸を添加することが好ましい。

本工程において用いられる混合機としては特に限定されるものではなく、例えば攪拌機を備えた液体用混合槽等が挙げられる。また、混合の程度も、各成分が一樣に混合する程度で良い。

2) 乾式中和工程

本工程は、前工程で得られた非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体と無機酸の混合物を、水溶性固体アルカリ無機物質に添加し、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体の乾式中和を行う工程である。なお、本工程においては、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体及び無機酸の添加により、中和反応と造粒が同時並行的に起こり、中和粒子が形成される。

具体的には、本工程は以下に示す工程（a）と工程（b）を含む。

即ち、

工程（a）：上述の混合工程で得られた混合物中の非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体と無機酸の混合物を中和するのに必要な量（中和当量）以上の水溶性固体アルカリ無機物質、及び／又は一般に洗剤組成物に用いられる公知の物質とを混合する工程；

工程（b）：工程（a）で得られる混合物に、上述の混合工程で得られた非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体と無機酸の混合物を添加することにより、工程（a）で得られた混合物を粒状に維持しつつ、中和する工程、である。

工程（a）について

水溶性固体アルカリ無機物質としては、通常洗剤組成物においてアルカリ剤として用いられるものが挙げられ、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム等が例示される。これらは単独で用いても良く、二種以上を混合して用いても良い。水溶性固体アルカリ無機物質の中でも、好ましい実施態様として炭酸ナトリウムがあり、炭酸ナトリウムは最終組成物において、洗剤ビルダー及びアルカリ剤として機能させ得るものである。従って、液体酸前駆体と無機酸の混合物を中和するのに必要な量に、上記機能のための炭酸ナトリウムを加えた量で、本工程においてかかる水溶性固体アルカリ無機物質を添加混合させることにより、中和反応を良好に行うことができる。

即ち、かかる水溶性固体アルカリ無機物質の量は、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体及び無機酸の中和に必要な量（中和当量）より実質的に多い量が好ましく、例えば、好ましくは中和当量の1～20倍であり、より好ましくは2～10倍、特に好ましくは3～8倍である。

また、水溶性固体アルカリ無機物質の平均粒径は特に限定されないが、収率の向上及び保存安定性の観点から30 μm 以上が好ましく、より好ましくは40～200 μm であり、特に好ましくは50～100 μm である。なお、水溶性固体アルカリ無機物質の平均粒径は体積基準で算出されるものであり、レーザー回折式粒度分布測定装置：LA-500（堀場製作所（株）製）を用いて測定される値である。

さらに本発明においては、一般に洗剤組成物に用いられる公知の物質を添加して混合しても良い。かかる物質としては、トリポリリン酸塩、結晶性又は非結晶性アルカリ金属アルミノケイ酸塩、結晶性ケイ酸塩、蛍光剤、顔料、再汚染防止剤（ポリカルボキシレートポリマー、ナトリウムカルボキシメチルセルロース等）、粒子状界面活性剤（脂肪酸又はその塩、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩等）、噴乾粉末、珪藻土、方解石、カオリン、ベントナイト、硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム等が挙げられる。かかる物質は、その用途に応じて任意に用いられる。かかる物質を添加する場合、水溶性固体アルカリ無機物質と混合して用いることが好ましい。

トリポリリン酸塩を主ビルダーとする洗剤組成物を得る場合において、トリポリリン酸塩の平均粒径は特に限定されるものではないが、好ましくは1～30 μm であり、より好ましくは5～20 μm であり、特に好ましくは6～15 μm である。洗剤粒子の凝集を抑制する観点から、トリポリリン酸塩の平均粒径は小さい程収率が良くなるが、小粒径の洗剤粒子を工業的に得るための生産性の観点から、平均粒径は1 μm 以上が好ましく、洗剤粒子の凝集抑制の観点から30 μm 以下が好ましい。なお、本明細書でいうトリポリリン酸塩の平均粒径は体積基準

で算出されるものであり、レーザー回折式粒度分布測定装置：LA-500（堀場製作所（株）製）を用いて測定される値である。

トリポリリン酸塩を添加する場合、その量は特に限定されるものではないが、最終産物即ち、本発明の洗剤粒子をそのまま洗剤組成物として用いる場合、該洗剤粒子の、又は本発明の洗剤粒子が他の洗剤組成物の構成成分となる場合、該他の洗剤組成物の2～50重量％が好ましく、10～40重量％がより好ましく、15～35重量％が特に好ましい。中和された粒状混合物の凝集抑制の観点から2重量％以上が好ましく、洗剤組成物の組成自由度確保の観点から50重量％以下が好ましい。

また、アルカリ金属アルミノケイ酸塩を主ビルダーとする洗剤組成物を得る場合、本工程においてアルカリ金属アルミノケイ酸塩を添加することは、過度の凝集が抑制され、且つ凝集物を攪拌造粒機のチョッパーで解砕する際の助剤となるため好適である。アルカリ金属アルミノケイ酸塩の平均粒径は1～30 μ mのものが好適である。

なお、上記アルミノケイ酸塩の平均粒径は体積基準で算出されるものであり、レーザー回折式粒度分布測定装置：LA-500（堀場製作所（株）製）を用いて測定される値である。

また、蛍光剤、顔料、再汚染防止剤、粒子状界面活性剤、噴乾粉末、珪藻土、方解石、カオリン、ベントナイト、硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム等の量は特に限定されない。

工程（a）において用いられる、上記の各成分を混合するための混合機としては特に限定されるものではないが、攪拌造粒機が好適に用いられる。攪拌造粒機としては特に限定されるものではないが、攪拌羽根と解砕／分散用チョッパー（又はこれに機能的に同等なもの）を具備するものが好ましい。

本発明に用いられる攪拌造粒機具体例としては、バッチ式のものとして、バーチカルグラニュレータ（（株）パウレック製）、ハイスピードミキサー（深江

工業（株）製）、レディゲミキサー（（株）マツボー製）、プロシェアミキサー（太平洋機工（株）製）、ゲーリックミキサー（明治機械（株）製）等が挙げられる。特に好ましくは、レディゲミキサー、プロシェアミキサーである。連続式のものとして、連続式レディゲミキサー（中速ミキサー：滞留時間が比較的長い）や、高速ミキサー（滞留時間が比較的短い）としてCBリサイクラー（Loedige 製）、タービュライザー（ホソカワミクロン（株）製）、シュギミキサー（（株）パウレック製）、フロージェットミキサー（（株）粉研製）等が挙げられる。なお、本発明においては上記ミキサーを適宜組み合わせ用いても良い。

また、攪拌造粒機は、内部の温度を調節するためのジャケットを具備するものや、ガス吹き込み操作を行うためのノズルを具備するものがより好適である。

工程（a）における混合の程度は特に限定されるものではなく、各成分が一樣に混合する程度であれば良い。例えば攪拌造粒機を用いる場合、攪拌造粒機の作動条件としては、例えば、混合時間は5分間以内が好ましい。主軸攪拌速度及び解砕／分散用チョッパー速度は機種によって適宜設定し得るが、例えばバッチ式のものであれば、主軸攪拌周速度は2～15 m/s が好ましく、解砕／分散用チョッパー周速度は20～60 m/s が好ましい。

なお、工程（a）における混合中、又は混合終了後、反応開始剤としての水を加えても良い。反応開始剤を添加することにより、中和反応を促進させることができるため好適である。水の添加量は特に限定されないが、工程（a）における粉体混合物100重量部に対し、0.2～3重量部が好ましく、0.5～1.5重量部がより好ましい。中和反応を開始させる観点から0.2重量部以上が好ましく、洗剤粒子の凝集を抑える観点から3重量部以下が好ましい。なお、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体等の成分が水を含む場合、あるいは他の水溶液原料を用いる場合、又は水を含有する粉体原料を用いる場合、それらの水分量を考慮して、添加すべき水分量を決定すれば良い。

また、より好ましい反応開始剤として、アルカリ水溶液を添加することができ

る。反応開始剤として、アルカリ水溶液を用いることで、水の場合に比較して中和反応をより促進できるだけでなく、得られる洗剤粒子の粒径を小さくすることや、嵩密度を高くすることができる。

アルカリ水溶液の添加量は、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体の中和当量の0.05～0.5倍量が好ましく、0.10～0.45倍量がより好ましく、0.15～0.40倍量が特に好ましい。中和反応を開始させ、所望の効果を得る観点から、中和当量の0.05倍量以上が好ましく、洗剤粒子の凝集を抑える観点から0.5倍量以下が好ましい。なお、アルカリ水溶液の濃度は特に限定されないが、低い濃度である場合、所定量のアルカリ水溶液を添加するのに伴って過剰の水が混合物に供給されるため、洗剤粒子の凝集が起こる場合がある。したがって、アルカリ水溶液の濃度は20～50重量%が好ましく、30～50重量%がより好ましく、40～50重量%が特に好ましい。

また、用いられるアルカリ水溶液の種類としては特に限定されるものではないが、例えば水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等の非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体と容易に中和反応を生じる強アルカリ水溶液が挙げられる。これらのうち、水酸化ナトリウム水溶液がコストの観点から好適に用いられる。また、かかるアルカリ水溶液は、pHが12以上のものがより好ましい。

また、混合の程度は添加したアルカリ水溶液が一様に分散する程度に行うことが好ましい。

工程(b)について

工程(b)において、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体が乾式中和されるためには、水溶性固体アルカリ無機物質に、液体酸前駆体、又は液体酸前駆体と無機酸の混合物を徐々に添加すれば良い。液体酸前駆体又は上述の混合物の添加に要する時間は添加する量に依存するため一概には言えないが、バッチ式の場合、一般的には1分以上、より好ましくは1～10分、更に好ましくは2～

7分である。ここで、液体酸前駆体又は上述の混合物の添加を著しく短時間で行うと、未反応の液体酸が蓄積し、過度の凝集を引き起こす傾向があるため、1分以上で添加することが好ましい。

また、かかる液体酸前駆体又は上述の混合物の添加方法としては、連続的または複数回に分割して行ってもよく、添加手段は複数設けても良い。

なお、工程（b）において使用することのできる混合機としては特に限定されるものではないが、上述の工程（a）において例示された攪拌造粒機が好適なものである。

また、液体酸前駆体又は上述の混合物の添加後、さらに攪拌造粒機を30秒以上、より好ましくは1分以上作動させても良い。このような操作を行うことにより、中和反応及び造粒操作を完結させることができるため好適である。

工程（b）においては、ガスを吹き込みつつ中和を行うことが好ましい。これは中和反応で生じた余剰の水分を蒸発させ、かつ粒状物をガスを用いて冷却させることにより粒状物が大きな塊となるのを防止するためである。かかるガスとしては、 N_2 ガス、空気等が挙げられる。ガスの吹き込み量（通気量）は特に限定されないが、粒状物100重量部に対して毎分0.002重量部以上が好ましく、毎分0.02重量部以上がより好ましい。

上述のごとくして、乾式中和工程が完結する。

以上の本発明の製造方法により得られる洗剤粒子について、さらに表面改質を行っても良い。即ち、本発明の洗剤粒子の製造方法は、乾式中和を行う工程の後さらに流動助剤を添加して表面改質を行う工程を有していても良い。洗剤粒子の表面改質を行うことにより、得られる洗剤粒子のさらなる流動性の向上、保存安定性の向上を図ることができるため、例えば、本洗剤粒子を洗剤組成物の一成分として用いる場合、好適である。表面改質は、得られる洗剤粒子を攪拌造粒機で混合しつつ、流動助剤としての表面改質剤を添加する（表面改質工程）ことにより実施される。

表面改質剤としては通常用いられる公知のものが使用でき、結晶性又は非結晶性アルカリ金属アルミノケイ酸塩（ゼオライト）、方解石、ケイソウ土、シリカ等が好適に用いられる。かかるアルミノケイ酸塩は、平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものがより好ましい。またその量としては、最終産物である洗剤組成物の2～15重量％が好ましく、4～12重量％がより好ましい。なお、表面改質剤の平均粒径は体積基準で算出されるものであり、レーザー回折式粒度分布測定装置：LA-500（堀場製作所（株）製）を用いて測定される値である。

また、表面改質剤を添加した場合の攪拌造粒機の運転時間は特に限定されないが、1～5分間が好ましい。

なお、本製造方法において、得ようとする洗剤組成物の組成により、所望の液体成分を添加する（液体成分添加工程）ことができる。液体成分の添加時期は特に限定されるものではなく、乾式中和を行う工程の前又はその途中、或いは後に行ってもよいが、表面改質剤の添加前が好ましい。但し、液体成分の添加後、得られた洗剤粒子が良好な流動性及び／又は良好な保存安定性を有する場合には、流動助剤としての表面改質剤を添加することは必要ではない。

液体成分としては、例えば非イオン界面活性剤、水溶性ポリマー（ポリエチレングリコール、アクリル酸マレイン酸コポリマー等）、脂肪酸等の洗剤組成物中の任意の液体成分が挙げられる。液体成分は一成分のみを用いてもよく、二成分以上を併用しても良い。液体成分の量としては、洗剤組成物の凝集抑制の観点から、最終産物である洗剤組成物の15重量％以下が好ましく、10重量％以下がより好ましい。

さらに本発明においては、一般に洗剤組成物に用いられている公知の物質を乾式中和工程の後に添加して混合しても良い。例えば、液体成分添加工程の前及び／又は表面改質工程の前に添加しても良い。かかる物質としては、トリポリリン酸塩、結晶性又は非結晶性アルカリ金属アルミノケイ酸塩、結晶性ケイ酸塩、蛍光剤、顔料、再汚染防止剤（ポリカルボキシレートポリマー、ナトリウムカルボ

キシメチルセルロース等)、粒子状界面活性剤(脂肪酸又はその塩、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩等)、噴乾粉末、珪藻土、方解石、カオリン、ベントナイト、硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム等が挙げられる。かかる物質は、その用途に応じて任意に用いられる。

また、液体成分の添加を表面改質剤の添加前に行った場合の攪拌造粒機の運転時間は特に限定されないが、0.5～8分間が好ましい。

即ち、本発明の洗剤粒子の製造方法としては、

- ①：乾式中和を行う工程の後さらに液体成分を添加する工程を有する態様、
 - ②：①の態様における液体成分を添加する工程の後さらに流動助剤を添加して表面改質を行う工程を有する態様、
- も好適な態様として挙げられる。

上記のようにして表面改質された洗剤粒子の色相は特に限定されるものではないが、例えば、表面改質された洗剤粒子の粒径を350～500 μ mに揃え、かかる洗剤粒子を光電色彩計により計測した場合、ハンターLab表色系のL値で90以上が好ましい。

なお、本発明において、さらにその他の任意成分を添加しても良い。かかる任意成分としては、例えば酵素、香料、漂白剤、色素等が挙げられる。かかる成分は、本発明の製造方法によって得られる洗剤粒子と上記の成分とを、回転ドラム等の混合機を用いて混合することにより配合される。

本発明における実施形態としては、上記の方法に限定されるものではない。即ち、本発明は、陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体の乾式中和による、公知の嵩密度の高い粉末洗剤組成物および製品の製造方法に適用可能である。

一般に、陰イオン界面活性剤の配合比率の増加に伴い、乾式中和により得られる粒子の粒径は増大する。また、他の液体原料、例えば非イオン界面活性剤、ポリマー水溶液等の配合比率が増加する場合も同様に、粒子径は増大する傾向がある。例えば、陰イオン界面活性剤の配合比率が非常に高く、乾式中和法により得

られる粒子のうち、適度に粒径が小さい粒子の比率が低い場合は、例えば中和粒子を粉碎助剤の存在下で、全量粉碎し、その後分級することで、所望の粒径範囲の粒子を高収率で得ることができる。また、他の液体原料、例えば非イオン界面活性剤、ポリマー水溶液などの配合比率が増加する場合も同様の方法により、適度に粒径が小さい粒子を高収率で得ることができる。

また、本発明の製造方法によって得られる洗剤粒子を他の洗剤組成物構成成分として用いても良い。

また、本発明においては、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体、水溶性固体アルカリ無機物質、及び無機酸をそれぞれ同時に混合機に投入して混合を行っても良い。この場合、混合と中和・造粒が同時に行われる。かかる態様は、連続式の製造方法に好適に用いられる。

このようにして得られる本発明の洗剤粒子は、非石鹼性陰イオン界面活性剤及びX線回折法で検出されない無機塩を含有する洗剤粒子であって、モル比にて〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝0.1～1.0であることを特徴とする。

本発明の洗剤粒子の最大の特徴は、上記無機塩がX線回折法で検出されないことである。ここで、X線回折法で検出されないとは、X線回折法による試料の分析において、明瞭な回折ピークを持たず、例えばJCPDS（Joint Committee on Powder Diffraction Standards）に報告されているようないずれの回折パターンを用いてもピーク同定が不可能であるということである。なお、X線回折パターンにおいて、明瞭な回折ピークではなく、不明瞭な回折ハローを示す場合があるが、その場合もX線回折法で検出されたとは言えない。かかる無機塩の代表的なものとしては硫酸ナトリウム（芒硝）等が挙げられる。

例えば、比較例13の洗剤粒子は、本発明の製造方法を用いずに得られる粉末状の硫酸ナトリウム（ Na_2SO_4 ）を含有しているため、該粒子のX線回折パターンにおいては、図1のような回折ピークが検出される。かかるピークは例え

ばJCPDSのNo. 37-1465を用いて硫酸ナトリウムであると同定される(図2)。また、図3に示されるように、X線回折ピークを用いて作成した粉末状の硫酸ナトリウムとX線のピーク強度との検量線により、粉末状の硫酸ナトリウムがこの手法により定量できる。しかし、実施例12に代表されるように、本発明の粒子は、下記の方法により化学的に硫酸ナトリウムが定量できるのにもかかわらず、X線回折法による分析ではいずれの硫酸ナトリウムの回折パターンのピークも検出されず(図4)、同定が不可能である。

一方、洗剤粒子中の無機塩の含有量は、例えばイオンクロマトグラフィー等の分析手段により化学的に定量することができる。例えば、無機塩が硫酸塩である場合、あらかじめ作成した硫酸イオンの検量線を用いて粒子に含有する硫酸塩を定量することが可能であり、本発明の洗剤粒子においても、図5に示されるごとく粒子に含有される硫酸塩を定量することが可能である。また、非石鹼性陰イオン界面活性剤の定量については、例えば合成洗剤試験方法(JIS K3362)における陰イオン界面活性剤の定性及び定量方法を用いて実施することができる。

本発明の製造方法に基づく乾式中和工程以外の操作で得られた、例えば、粉末状の硫酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等の無機塩を原料として全く使用しない場合、本発明の製造方法にて生成する、本発明の洗剤粒子中の無機塩(硫酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等)はX線回折法で検出されないものであるため、化学的に定量された無機塩の量をそのまま「X線回折法で検出されない無機塩の量」とすることができる。従って、上記のように定量される無機塩の量と非石鹼性陰イオン界面活性剤の量から、〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕のモル比を求めることができる。なお、例えば上述の粉末状の硫酸ナトリウム等を本発明の洗剤粒子と混在させて所望の洗剤組成物を得た場合においても、図5と図3に示されるように、硫酸ナトリウム量の差分からX線回折法で検出されない無機塩の量を求めることができ、上述のモル比を求め

ることができる。

本発明の洗剤粒子は、非石鹼性陰イオン界面活性剤及びX線回折法で検出されない無機塩を含有する洗剤粒子であって、〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕のモル比が0.1～1.0であるものである。粒子粘着性の抑制の観点から上記モル比は0.1以上が好ましく、洗剤組成物の配合の自由度確保の観点から1.0以下が好ましい。

このような本発明の洗剤粒子は、①極めて低い粒子粘着性を示すこと、及び②より多くの細孔を有すること、という性質を有する。以下、本願の粒子の詳細な性質について説明する。

①低粘着性

本発明者らは、本発明の洗剤粒子が極めて低い粒子粘着性を示し、かつ該粘着性は無機塩と非石鹼性陰イオン界面活性剤のモル比率に依存し、無機塩のモル比の増加に伴い、該粘着性が低下することを見出した。

ここで、粒子粘着性は、下記に示す粒子の圧縮成形物の破壊荷重により評価することができる。直径40mmのシリンダーに40gのサンプルを均一に充填し、ピストンで1kgの荷重をかけて3分間静置することにより、粒子を円筒状に成形する。成形したサンプルをシリンダーから取り出し、この成形したサンプルを崩壊させるのに要する力をレオメーター（不動工業株式会社製）を用いて測定する。この力を破壊荷重と定義する。一般に、この破壊荷重の値が小さい程、粒子の粘着性が小さく、凝集性も低い。この破壊荷重は、配合組成によっても変化するが、本発明の製造方法にて用いられる無機塩の量を除く同一組成で得られた粒子の値より、本発明の洗剤粒子のこの値はより低いものであり、本発明の洗剤粒子は粒子の粘着性が改善されたものであることが確認できる。

本発明者らは、本発明の製造方法で得られた洗剤粒子が、粒子外層に無機塩と非石鹼性陰イオン界面活性剤を含む複合層を形成していることを見出した。又、無機塩が粒子内部よりも粒子表面近傍において、相対的に多く存在し、それ故粒

子粘着性が抑制されることを発見した。

かかる洗剤粒子の状態を確認する方法の例として、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）や光音響分光法（PAS）を併用する方法（「FT-IR/PAS」と略記する。）を用いることができる。FT-IR/PASはAPPLIED SPECTROSCOPY vol. 47 1311-1316（1993）に記載されているように、試料の形状を変えることなく、試料の表面から深さ方向のスペクトルを測定することができるため、洗剤粒子における表面からの深さ方向における物質の分布状態を確認することができる。

具体的な測定方法は次の通りである。

セルに試料を充填してFT-IR/PAS測定を行い、表面からの深さが約20 μm までの測定点について解析処理を行う。具体的には、一定位相変調周波数における位相変調FT-IR/PASスペクトルについて、ある位相角及びそれと90度位相の異なるPASスペクトル成分を同時に測定することにより、任意の位相角におけるマグニチュードスペクトルを得る。FT-IRスペクトルの測定は、例えばBio-Rad Laboratories社製FTS-60A/896型赤外分光計を用いて調べることができ、また、PASセルはMTEC社製300型光音響ディテクター等が使用できる。干渉計のスキャンはステップスキャン方式とし、変調周波数は2.5 kHzとする。直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（LAS-Na）と硫酸ナトリウムの代表スペクトルをそれぞれ1222 cm^{-1} （ SO_3 の逆対称伸縮振動）、1149 cm^{-1} （ SO_4 の伸縮振動）として、得られたスペクトルから回折ピーク強度を読み取る。

上記測定の実例を図6に示すが、図6より、実施例11で得られる洗剤粒子は、粒子内部に比較して粒子表層に無機塩である硫酸ナトリウムの回折ピークの相対強度（硫酸ナトリウムの回折ピーク強度とLAS-Naとの回折ピーク強度の比）が強く、すなわち相対的に粒子表層に存在する無機塩の含有量が多いものであることが分かる。これに対して、比較例11で得られる洗剤粒子は、無機塩

は粒子内部から粒子表層にわたって、その回折ピーク強度に変化がなく実施例 11 に比較してその値は低く且つ一定であることが分かる。又、それぞれの粒子の粒子粘着性（破壊荷重値）は、実施例 11 の粒子が 673 gf に対して、比較例 11 の粒子は 1124 gf であり、このことは、粒子表面に無機塩が乾式中和により生成することで、洗剤粒子が低粘着性粒子となっていることを示すものである。

②多孔質

本発明の洗剤粒子の特徴は、上記の低粘着性を有するだけではなく、粒子が多くの細孔を有することである。粒子がより多くの細孔を有することにより、粒子内の細孔内に保持出来る液体量が増加し、粒子製造時の液体原料の染み出しによる粒子の過度の凝集が抑制されるものと考えられる。粒子内の細孔体積は、既知の水銀圧入法（例えば、島津製作所（株）ポアサイザ 9320 水銀ポロシメータ）等により、測定することができる。本発明の洗剤粒子は従来の乾式中和による製造方法で得られる洗剤粒子の細孔体積より大きいものである。

細孔体積の大小の効果を示す例として、図 7 に示す如く実施例 18 と比較例 16 を例示することができる。

図 7 は、実施例 18 において得られた洗剤組成物、及び比較例 16 において得られた洗剤組成物の、細孔直径と細孔体積との関係を示すグラフである。細孔直径は水銀ポロシメーター（島津製作所（株）製、ポアサイザ 9320）により測定し、細孔体積は水銀圧入法により測定する。実施例 18 において得られた洗剤組成物の全細孔体積は 0.402 mL/g であり、該洗剤組成物の全細孔表面積は $0.711 \text{ m}^2/\text{g}$ である。また、比較例 16 において得られた洗剤組成物の全細孔体積は 0.327 mL/g であり、該洗剤組成物の全細孔表面積は $0.547 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

比較例 16 は、無機酸と非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体のモル比が 0.04 であり、本発明の下限值より小さい。これに対して実施例 18 は、無

機酸と非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体とのモル比が0.44の条件にて乾式中和を行うことにより製造された洗剤粒子である。両者の洗剤粒子の全細孔体積及び全細孔表面積を見ると、いずれの値も実施例18の洗剤粒子が比較例16の洗剤粒子より大きな値となっている。また、洗剤粒子の平均粒径は、実施例18のものが $493\mu\text{m}$ であるのに対して、比較例16のものは $1313\mu\text{m}$ となっている。このことから、全細孔体積及び全細孔表面積がともに比較例16より大きい実施例18の洗剤粒子は、粒子内の細孔内に保持出来る液体量が増加することで、粒子製造時に液体原料が染み出すことによる粒子の過度の凝集を抑制しているものと考えられる。

上記の本発明の洗剤粒子の特徴を利用して洗剤粒子を設計または製造しようとする場合、その有用性に対応して次の態様が好適なものとして例示される。

即ち、①非石鹼性陰イオン界面活性剤及びX線回折法で検出されない無機塩を含有する洗剤粒子であって、洗剤粒子中の非石鹼性陰イオン界面活性剤が28重量%以上50重量%未満であり、モル比にて〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝0.1～1.0である洗剤粒子。

②非石鹼性陰イオン界面活性剤及びX線回折法で検出されない無機塩を含有する洗剤粒子であって、洗剤粒子中の非石鹼性陰イオン界面活性剤が10重量%以上28重量%未満であり、且つモル比にて〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝0.3～1.0である洗剤粒子。

①の態様の洗剤粒子

一般的に、非石鹼性陰イオン界面活性剤を多く含む洗剤粒子は、粒径の小さい良好な流動性を有する粒子を製造するのが困難である。これは、非石鹼性陰イオン界面活性剤特有の粘着性に起因して、粒子の凝集を引き起こすことがあるからである。したがって、例えば、洗剤粒子を従来の製造法により製造しようとする場合、粒子粘着性が粒子製造において悪影響を及ぼすのは、非石鹼性陰イオン界面活性剤の含有量が比較的多い場合、例えば粒子中の20重量%以上の場合であ

り、より顕著には28重量%以上50重量%未満の場合であり、特に顕著には30重量%以上50重量%未満の場合である。

したがって、本発明の洗剤粒子としては、非石鹼性陰イオン界面活性剤及びX線回折法で検出されない無機塩を含有する洗剤粒子であって、洗剤粒子中の非石鹼性陰イオン界面活性剤が28重量%以上50重量%未満であり、モル比にて〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝0.1～1.0である洗剤粒子が、その粘着性抑制効果を強く発揮できるため好ましい。また、この洗剤粒子において、〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕のモル比は0.1～0.8がより好ましく、0.15～0.65がさらに好ましく、0.2～0.6が特に好ましく、0.25～0.55が最も好ましい。

②の態様の洗剤粒子

また、粒子内の細孔体積に着目すれば、本発明の洗剤粒子は細孔体積が大きいものであるため、該細孔にノニオン界面活性剤等の液体成分をより多量に含めることができる。かかる観点から、ノニオン界面活性剤等の液体成分をより多量に洗剤粒子に含ませようとする場合、非石鹼性陰イオン界面活性剤及びX線回折法で検出されない無機塩を含有する洗剤粒子であって、該洗剤粒子中の非石鹼性陰イオン界面活性剤が10重量%以上28重量%未満であり、且つモル比にて〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝0.3～1.0である洗剤粒子が好ましい洗剤粒子の態様として挙げられる。かかる洗剤粒子において、洗剤粒子中の非石鹼性陰イオン界面活性剤は15重量%以上28重量%未満のものがより好ましく、15～26重量%のものが特に好ましい。高洗浄力付与の観点から洗剤粒子中の非石鹼性陰イオン界面活性剤が10重量%以上が好ましく、洗剤組成物の使用時の泡立ち抑制の観点から28重量%未満が好ましい。また、本態様における洗剤粒子の〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕のモル比は0.3～0.8がより好ましく、

0.35～0.7が特に好ましい。

このような性質を有する本発明の洗剤粒子は、そのまま高嵩密度洗剤組成物として用いてもよく、洗剤組成物を構成する一成分として用いてもよい。

非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体の量は所望の洗剤組成物の組成より適宜設定し得るが、中和反応により生成する非石鹼性陰イオン界面活性剤として、最終産物である洗剤組成物の5～50重量%が好ましく、5～45重量%がより好ましく、10～40重量%がさらに好ましく、20～40重量%が特に好ましい。上記範囲が本発明の効果が顕著に現れる範囲であり、特に陰イオン界面活性剤の量が多い範囲において顕著である。

また、本発明の洗剤粒子、又は本発明の製造方法により得られる洗剤粒子を含有する高嵩密度洗剤組成物は嵩密度500g/L以上のものであり、以下の物性を示すものがより好ましい。

嵩密度：650～950g/Lのものが好ましく、700～900g/Lのものがより好ましい。なお、本明細書において嵩密度は、JIS K 3362で規定された方法で求められる値である。

粒径：平均粒径については、粒子溶解速度の観点から850 μ m以下のものが好ましく、300～800 μ mのものがより好ましい。また、1400 μ m以下のものの占める割合（1400 μ mパス収率）（%）は、得られる高嵩密度洗剤組成物中の非石鹼性陰イオン界面活性剤の濃度により、その好適な範囲は異なるが、例えば、該非石鹼性陰イオン界面活性剤の濃度が35～40重量%の場合、1400 μ mパス収率は60%以上が好ましく、70%以上がより好ましい。また該非石鹼性陰イオン界面活性剤の濃度が35重量%未満の場合、1400 μ mパス収率は75%以上が好ましく、80%以上がより好ましい。なお、本明細書において洗剤組成物の平均粒径は、JIS K 8801の標準篩を用いて5分間振動させた後、篩目のサイズによる重量分率から求められる値であり、1400 μ mパス収率はこの重量分率のうち、1400 μ m以下の粒子が占める割合か

ら求められる値である。

流動性：流動時間として8秒以下のものが好ましく、7秒以下のものがより好ましい。本明細書において洗剤組成物の流動性は、J I S K 3 3 6 2に規定された嵩密度測定用のホッパーから、1 0 0 m Lの粉末が流出するのに要する時間である。

以下、実施例、比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなんら限定されるものではない。

実施例 1

レディゲミキサー F K M - 1 3 0 D ((株) マツボー製) 高速ミキサーを用いて、表 1 に示す組成の洗剤組成物を 3 5 k g 単位で製造した。このミキサーは攪拌羽根と解砕／分散用チョッパーに相当する剪断機を具備するものである。

操作は以下のように実施した。

<粉体混合>

固体成分である、トリポリリン酸ナトリウム (S T P P : 平均粒径 1 1 . 2 μ m) 7 . 0 重量部、炭酸ナトリウム (ライト灰 : セントラル硝子 (株) 製、平均粒径 5 6 . 1 μ m) 1 2 . 6 1 重量部、及び蛍光剤 0 . 1 1 重量部を、レディゲミキサーにより、攪拌羽根回転数 1 3 0 r p m (周速度 3 . 4 m / s) 、剪断機回転数 2 8 5 0 r p m (周速度 2 7 m / s) の条件で 1 分間混合した。

<反応開始剤添加>

水 (0 . 2 0 重量部) をミキサー中に反応開始剤として加え、同じ混合条件で 1 分 3 0 秒間混合した。

<中和>

ミキサーを前記と同条件で作動させながら、予め混合させておいた直鎖アルキルベンゼンスルホン酸 (L A S : 分子量 3 2 2) 1 0 . 9 2 重量部及び 9 8 % 硫

酸 0.23 重量部を4分間で加えた。この間、ミキサージャケットには25℃の水を通して冷却した。この段階で、温度は最高75℃に達した。尚、この段階を通して、反応混合物は粒状であった。なお、上記のLASはSO₃ガススルホン化法により製造されたものであり、0.16 重量部の硫酸を含有するものであった。即ち、LAS 1 モル中硫酸を0.05 モル含むものであった。また、中和の際のLASと硫酸との割合は、LAS 1 モルに対して硫酸0.12 モルであった。炭酸ナトリウムはLASと硫酸の中和に必要な量の約6倍であった。

LAS添加後、引き続きミキサーを同条件で1分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結した。

<液体成分の添加・表面改質>

中和反応及び造粒操作が完了した時点で、ミキサーを前記と同条件で作動させながら、40重量%アクリル酸マレイン酸コポリマー（有効分0.18重量部）水溶液をミキサーに加え1分30秒間混合し、続いて表面改質剤として平均粒径4μmのゼオライト（4.20重量部）を加え、さらに2分間ミキサーを作動させることにより表面改質処理を行った。なお、上記ゼオライトは0.84重量部の結晶水を含有するものであった。

得られた洗剤組成物の粒子は、1400μmパス収率が75.3%、平均粒径が633μm、嵩密度が760g/L、流動性が6.2秒、色相が92.4であり、優れた物性の粒子であった。

<アフターブレンダー>

回転ドラムを用いて、酵素（0.18重量部）と前記で得られた洗剤組成物を混合し、更に香料（0.07重量部）を噴霧し、高嵩密度洗剤組成物の最終粉末を得た。

実施例2

用いるライト灰及び硫酸の量をそれぞれ12.45重量部、0.57重量部と

した以外は実施例 1 と同様の組成、操作により洗剤組成物を得た。中和・造粒操作後の粒子の破壊荷重は 7 4 2 g f であり、該粒子の平均粒径は 6 3 2 μm であった。

アフターブレンダー前の洗剤組成物の粒子は、1 4 0 0 μm パス収率が 8 2. 6 %、平均粒径が 5 1 7 μm 、嵩密度が 7 3 0 g/L、流動性が 6. 3 秒、色相が 9 1. 4 であり、優れた物性の粒子であった。

なお、中和の際の LAS と硫酸との割合は、LAS 1 モルに対して硫酸 0. 2 3 モルであった。また、炭酸ナトリウムは LAS と硫酸の中和に必要な量の約 5 倍であった。

実施例 3

用いるライト灰及び硫酸の量をそれぞれ 1 2. 3 3 重量部、0. 8 2 重量部とした以外は実施例 1 と同様の組成、操作により洗剤組成物を得た。

アフターブレンダー前の洗剤組成物の粒子は、1 4 0 0 μm パス収率が 8 3. 8 %、平均粒径が 4 9 6 μm 、嵩密度が 7 1 7 g/L、流動性が 6. 2 秒、色相が 9 1. 5 であり、優れた物性の粒子であった。

なお、中和の際の LAS と硫酸との割合は、LAS 1 モルに対して硫酸 0. 3 モルであった。また、炭酸ナトリウムは LAS と硫酸の中和に必要な量の約 4 倍であった。

実施例 4

用いるライト灰、LAS 及び硫酸の量をそれぞれ 1 1. 1 1 重量部、1 2. 2 9 重量部、0. 8 0 重量部とした以外は実施例 1 と同様の組成、操作により洗剤組成物を得た。なお、上記の LAS は、0. 1 8 重量部の硫酸を含有するものであった。

アフターブレンダー前の洗剤組成物の粒子は、1 4 0 0 μm パス収率が 7 0. 0

%、平均粒径が $703\mu\text{m}$ 、嵩密度が 694g/L 、流動性が6.5秒、色相が91.0であり、優れた物性の粒子であった。

なお、中和の際のLASと硫酸との割合は、LAS 1モルに対して硫酸0.27モルであった。また、炭酸ナトリウムはLASと硫酸の中和に必要な量の約4倍であった。

実施例 5

レディゲミキサーFKM-130D（（株）マツボー製）高速ミキサーを用いて、表1に示す組成の洗剤組成物を35kg単位で製造した。このミキサーは攪拌羽根と解砕／分散用チョッパーに相当する剪断機を具備するものである。

操作は以下のように実施した。

<粉体混合>

固体成分である、炭酸ナトリウム（ライト灰：セントラル硝子（株）製、平均粒径 $56.1\mu\text{m}$ ）20.06重量部を、レディゲミキサーにより、攪拌羽根回転数130rpm、剪断機回転数2850rpmの条件で1分間混合した。

<反応開始剤添加>

水（0.25重量部）をミキサー中に反応開始剤として加え、同じ混合条件で1分30秒間混合した。

<中和>

ミキサーを前記と同条件で作動させながら、予め混合させておいた直鎖アルキルベンゼンスルホン酸（LAS）10.92重量部及び98%硫酸0.82重量部を4分間で加えた。この間、ミキサージャケットには 25°C の水を通して冷却した。この段階で、温度は最高 81°C に達した。尚、この段階を通して、反応混合物は粒状であった。なお、上記のLASは、0.16重量部の硫酸を含有するものであった。また、中和の際のLASと硫酸との割合は、LAS 1モルに対して硫酸0.3モルであった。炭酸ナトリウムはLASと硫酸の中和に必要な量の

約7倍であった。

LAS添加後、引き続きミキサーを同条件で1分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結した。

得られた洗剤組成物の粒子は、1400 μ mパス収率が81.0%、平均粒径が604 μ m、嵩密度が707g/L、流動性が6.5秒、色相が91.1であり、優れた物性の粒子であった。

実施例6

トリポリリン酸ナトリウムを全く用いず、ゼオライトを主ビルダーとすること以外は、実施例3と同様の組成、操作により洗剤組成物を得た。

アフターブレンド前の洗剤組成物の粒子は、1400 μ mパス収率が83.9%、平均粒径が536 μ m、嵩密度が737g/L、流動性が6.3秒、色相が90.2であり、優れた物性の粒子であった。

実施例7

平均粒径が58.4 μ mのトリポリリン酸ナトリウムを用いること以外は、実施例3と同様の組成、操作により洗剤組成物を得た。

アフターブレンド前の洗剤組成物の粒子は、1400 μ mパス収率が82.3%、平均粒径が532 μ m、嵩密度が760g/L、流動性が6.3秒、色相が90.8であり、優れた物性の粒子であった。

比較例1

レディゲミキサーFKM-130D（（株）マツボー製）高速ミキサーを用いて、表2に示す組成の洗剤組成物を35kg単位で製造した。このミキサーは攪拌羽根と解砕／分散用チョッパーに相当する剪断機を具備するものである。

操作は以下のように実施した。

<粉体混合>

固体成分である、トリポリリン酸ナトリウム（STPP：平均粒径 $11.2\mu\text{m}$ ）7.0重量部、炭酸ナトリウム（ライト灰：セントラル硝子（株）製、平均粒径 $56.1\mu\text{m}$ ）12.69重量部、及び蛍光剤0.11重量部を、レディゲミキサーにより、攪拌羽根回転数130rpm、剪断機回転数2850rpmの条件で1分間混合した。

<反応開始剤添加>

水（0.20重量部）をミキサー中に反応開始剤として加え、同じ混合条件で1分30秒間混合した。

<中和>

ミキサーを前記と同条件で作動させながら、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸（LAS）10.92重量部を4分間で加えた。この間、ミキサージャケットには 25°C の水を通して冷却した。この段階で、温度は最高 73°C に達した。尚、この段階を通して、反応混合物は粒状であった。なお、上記のLASは、0.16重量部の硫酸を含有するものであった。また、中和の際のLASと硫酸との割合は、LAS1モルに対して硫酸0.05モルであった。

LAS添加後、引き続きミキサーを同条件で1分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結した。ここで得られた粒子の破壊荷重は1215gfであり、該粒子の平均粒径は $1114\mu\text{m}$ であった。

<液体成分の添加・表面改質>

中和反応及び造粒操作が完了した時点で、ミキサーを前記と同条件で作動させながら、40重量%アクリル酸マレイン酸コポリマー（有効分0.18重量部）水溶液をミキサーに加え1分30秒間混合し、続いて表面改質剤として平均粒径 $4\mu\text{m}$ のゼオライト（4.20重量部）を加え、さらに2分間ミキサーを作動させることにより表面改質処理を行った。なお、上記ゼオライトは0.84重量部の結晶水を含有するものであった。

得られた洗剤組成物の粒子は、 $1400\mu\text{m}$ パス収率が67.4%、平均粒径が $739\mu\text{m}$ 、嵩密度が 830g/L 、流動性が6.1秒、色相が91.6であり、実施例の粒子に比べて収率、平均粒径が劣るものであった。

<アフターブレンド>

回転ドラムを用いて、酵素(0.18重量部)と前記で得られた洗剤組成物を混合し、更に香料(0.07重量部)を噴霧し、高嵩密度洗剤組成物の最終粉末を得た。

なお、炭酸ナトリウムはLASと硫酸の中和に必要な量の約7倍であった。

比較例2

レディゲミキサーFKM-130D((株)マツボー製)高速ミキサーを用いて、表2に示す組成の洗剤組成物を35kg単位で製造した。このミキサーは攪拌羽根と解砕/分散用チョッパーに相当する剪断機を具備するものである。

操作は以下のように実施した。

<粉体混合>

固体成分である、トリポリリン酸ナトリウム(STPP:平均粒径 $11.2\mu\text{m}$)7.0重量部、炭酸ナトリウム(ライト灰:セントラル硝子(株)製、平均粒径 $56.1\mu\text{m}$)11.53重量部、蛍光剤0.11重量部、及び硫酸ナトリウム(ハンマーミルにより平均粒径 $8.22\mu\text{m}$ に調製したもの)1.16重量部を、レディゲミキサーにより、攪拌羽根回転数130rpm、剪断機回転数2850rpmの条件で1分間混合した。

<反応開始剤添加>

水(0.20重量部)をミキサー中に反応開始剤として加え、同じ混合条件で1分30秒間混合した。

<中和>

ミキサーを前記と同条件で作動させながら、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸

(LAS) 10.92重量部を4分間で加えた。この間、ミキサージャケットには25℃の水を通して冷却した。この段階で、温度は最高72℃に達した。尚、この段階を通して、反応混合物は粒状であった。なお、上記のLASは、0.16重量部の硫酸を含有するものであった。また、中和の際のLASと硫酸との割合は、LAS 1モルに対して硫酸0.05モルであった。

LAS添加後、引き続きミキサーを同条件で1分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結した。

<液体成分の添加・表面改質>

中和反応及び造粒操作が完了した時点で、ミキサーを前記と同条件で作動させながら、40重量%アクリル酸マレイン酸コポリマー（有効分0.18重量部）水溶液をミキサーに加え1分30秒間混合し、続いて表面改質剤として平均粒径4μmのゼオライト（4.20重量部）を加え、さらに2分間ミキサーを作動させることにより表面改質処理を行った。なお、上記ゼオライトは0.84重量部の結晶水を含有するものであった。

得られた洗剤組成物の粒子は、1400μmパス収率が68.0%、平均粒径が720μm、嵩密度が786g/L、流動性が6.3秒、色相が90.8であり、実施例の粒子に比べて収率、平均粒径が劣るものであった。

<アフターブレンド>

回転ドラムを用いて、酵素（0.18重量部）と前記で得られた洗剤組成物を混合し、更に香料（0.07重量部）を噴霧し、高嵩密度洗剤組成物の最終粉末を得た。

なお、炭酸ナトリウムはLASと硫酸の中和に必要な量の約7倍であった。

比較例 3

レディゲミキサーFKM-130D（（株）マツボー製）高速ミキサーを用いて、表2に示す組成の洗剤組成物を35kg単位で製造した。このミキサーは攪

拌羽根と解砕／分散用チョッパーに相当する剪断機を具備するものである。

操作は以下のように実施した。

<粉体混合>

固体成分である、トリポリリン酸ナトリウム（STPP：平均粒径 $11.2\mu\text{m}$ ）7.0重量部、炭酸ナトリウム（ライト灰：セントラル硝子（株）製、平均粒径 $56.1\mu\text{m}$ ）11.43重量部、及び蛍光剤0.11重量部を、レディゲミキサーにより、攪拌羽根回転数130rpm、剪断機回転数2850rpmの条件で1分間混合した。

<反応開始剤添加>

水（0.20重量部）をミキサー中に反応開始剤として加え、同じ混合条件で1分30秒間混合した。

<中和>

ミキサーを前記と同条件で作動させながら、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸（LAS）12.29重量部を4分間で加えた。この間、ミキサージャケットには 25°C の水を通して冷却した。この段階で、温度は最高 73°C に達した。尚、この段階を通して、反応混合物は粒状であった。なお、上記のLASは、0.18重量部の硫酸を含有するものであった。また、中和の際のLASと硫酸との割合は、LAS1モルに対して硫酸0.05モルであった。

LAS添加後、引き続きミキサーを同条件で1分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結した。

<液体成分の添加・表面改質>

中和反応及び造粒操作が完了した時点で、ミキサーを前記と同条件で作動させながら、40重量%アクリル酸マレイン酸コポリマー（有効分0.18重量部）水溶液をミキサーに加え1分30秒間混合し、続いて表面改質剤として平均粒径 $4\mu\text{m}$ のゼオライト（4.20重量部）を加え、さらに2分間ミキサーを作動させることにより表面改質処理を行った。なお、上記ゼオライトは0.84重量部

の結晶水を含有するものであった。

得られた洗剤組成物の粒子は、 $1400\mu\text{m}$ パス収率が32.5%、平均粒径が $1469\mu\text{m}$ 、嵩密度が 736g/L 、流動性が6.4秒、色相が91.4であり、粗大粒子の割合が多い収率の悪いものであった。

<アフターブレンド>

回転ドラムを用いて、酵素(0.18重量部)と前記で得られた洗剤組成物を混合し、更に香料(0.07重量部)を噴霧し、高嵩密度洗剤組成物の最終粉末を得た。

なお、本比較例において、炭酸ナトリウムはLASと硫酸の中和に必要な量の約5倍であった。

比較例4

レディゲミキサーFKM-130D((株)マツボー製)高速ミキサーを用いて、表2に示す組成の洗剤組成物を35kg単位で製造した。このミキサーは攪拌羽根と解砕/分散用チョッパーに相当する剪断機を具備するものである。

操作は以下のように実施した。

<粉体混合>

固体成分である、トリポリリン酸ナトリウム(STPP:平均粒径 $58.4\mu\text{m}$)7.0重量部、炭酸ナトリウム(ライト灰:セントラル硝子(株)製、平均粒径 $56.1\mu\text{m}$)12.69重量部、及び蛍光剤0.11重量部を、レディゲミキサーにより、攪拌羽根回転数130rpm、剪断機回転数2850rpmの条件で1分間混合した。

<反応開始剤添加>

水(0.20重量部)をミキサー中に反応開始剤として加え、同じ混合条件で1分30秒間混合した。

<中和>

ミキサーを前記と同条件で作動させながら、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸 (LAS) 10.92 重量部を4分間で加えた。この間、ミキサージャケットには25℃の水を通して冷却した。この段階で、温度は最高71℃に達した。尚、この段階を通して、反応混合物は粒状であった。なお、上記のLASは、0.16 重量部の硫酸を含有するものであった。

LAS添加後、引き続きミキサーを同条件で1分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結した。

<液体成分の添加・表面改質>

中和反応及び造粒操作が完了した時点で、ミキサーを前記と同条件で作動させながら、40重量%アクリル酸マレイン酸コポリマー (有効分0.18 重量部) 水溶液をミキサーに加え1分30秒間混合し、続いて表面改質剤として平均粒径4 μm のゼオライト (4.20 重量部) を加え、さらに2分間ミキサーを作動させることにより表面改質処理を行った。なお、上記ゼオライトは0.84 重量部の結晶水を含有するものであった。

得られた洗剤組成物の粒子は、1400 μm パス収率が34.2%、平均粒径が1013 μm 、嵩密度が712 g/L、流動性が7.8秒であり、嵩密度が低く、粗大粒子の割合が多い収率の悪いものであった。

<アフターブレンド>

回転ドラムを用いて、酵素 (0.18 重量部) と前記で得られた洗剤組成物を混合し、更に香料 (0.07 重量部) を噴霧し、高嵩密度洗剤組成物の最終粉末を得た。

なお、炭酸ナトリウムはLASと硫酸の中和に必要な量の約7倍である。

なお、表1及び表2に、上記実施例、比較例における洗剤組成物の最終粉末の組成を示す。また、表3及び表4に、得られた造粒後の洗剤組成物の物性等を示す。

表 1

		実 施 例					
		1	2	3, 7	4	5	6
洗 剤 組 成 物 の 最 終 粉 末 の 組 成	LAS-Na	32.00 **	32.00	32.00	36.00	32.00	32.00
	STPP	20.00	20.00	20.00	20.00	0.00	0.00
	ゼオライト	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	32.00
	炭酸Na	29.90	28.40	27.30	23.20	49.40	27.80
	芒硝	1.60	3.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	コポリマー *	0.50	0.50	0.50	0.50	0.00	0.50
	蛍光剤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.00	0.30
	酵素	0.50	0.50	0.50	0.50	0.00	0.50
	香料	0.20	0.20	0.20	0.20	0.00	0.20
	水分	3.00	3.10	3.20	3.30	2.60	2.70

* : アクリル酸マレイン酸のコポリマー

** : 数値はいずれも重量%

表 2

		比 較 例			
		1	2	3	4
洗 剤 組 成 物 の 最 終 粉 末 の 組 成	L A S - N a	32.00 **	32.00	36.00	32.00
	S T P P	20.00	20.00	20.00	20.00
	ゼオライト	12.00	12.00	12.00	12.00
	炭酸ナトリウム	30.82	27.50	26.54	30.82
	芒硝	0.68	4.00	0.76	0.68
	コポリマー*	0.50	0.50	0.50	0.50
	蛍光剤	0.30	0.30	0.30	0.30
	酵素	0.50	0.50	0.50	0.50
	香料	0.20	0.20	0.20	0.20
	水分	3.00	3.00	3.20	3.00

* : アクリル酸マレイン酸のコポリマー

** : 数値はいずれも重量%

表 3

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
STPP平均粒径*	11.2	11.2	11.2	11.2	—	—	58.4
ﾗｲﾄﾞ 灰平均粒径*	56.1	56.1	56.1	56.1	56.1	56.1	56.1
最高粉温 (°C)	75	77	80	83	81	81	79
平均粒径*	633	517	496	703	604	536	532
収率** (%)	75.3	82.6	83.8	70.0	81.0	83.9	82.3
嵩密度 (g/L)	760	730	717	694	707	737	760
流動性 (秒)	6.2	6.3	6.2	6.5	6.5	6.3	6.3
色相 (L 値)	92.4	91.4	91.5	91.0	91.1	90.2	90.8

* : 単位は μm ** : 1400 μm パス収率

表 4

	比 較 例			
	1	2	3	4
STPP平均粒径*	11.2	11.2	11.2	58.4
ﾗｲﾄﾞ 灰平均粒径*	56.1	56.1	56.1	56.1
最高粉温 (°C)	73	72	73	71
平均粒径*	739	720	1469	1013
収率** (%)	67.4	68.0	32.5	34.2
嵩密度 (g/L)	830	786	736	712
流動性 (秒)	6.1	6.3	6.4	7.8
色相 (L 値)	91.6	90.8	91.4	91.8

* : 単位は μm ** : 1400 μm パス収率

上記の結果より、所定量の硫酸の存在下で乾式中和を行うことにより、粒径の小さな高嵩密度洗剤組成物を高収率で得ることができる（実施例 1～7）。また、実施例 5 及び実施例 6 から、本発明の製造方法は、洗剤の組成に限定されることなく所望の効果を発揮でき、特に無リン洗剤の製造にも好適に適用できる。

一方、中和時の硫酸の量が少ない例では、粒子は大きいものであり、1400 μm パス収率や平均粒径は実施例より劣っていた（比較例 1）。また、粉碎した硫酸ナトリウムを添加しても、得られる洗剤粒子の粒径は大きいものであった（比較例 2）。実施例 4 と比較例 3 から、得られる洗剤組成物中の陰イオン界面活性剤（LAS-Na）の濃度が 36.00 重量% と高い場合、1400 μm パス収率や平均粒径の差が顕著に見られることから、本発明の製造方法は洗剤組成物中の陰イオン界面活性剤の濃度が高い場合に好適に適用できることが分かった。実施例 7 と比較例 4 からは、トリポリリン酸塩の粒径が比較的大きい（58.4 μm ）場合であっても、本発明の製造方法の効果が明らかに見られた。なお、実施例 1、実施例 2、及び実施例 3 から、硫酸の量を増加させることにより嵩密度の低下が見られることから、硫酸の添加により、得られる洗剤組成物の嵩密度を所望の値に制御できることが示唆された。なお、上記の各実施例で得られた洗剤組成物を X 線回折分析に付したが、硫酸ナトリウムの回折ピークは見られなかった。

実施例 1 1

レディゲミキサー FKM-130D（（株）マツボー製）高速ミキサーを用いて、表 5 に示す組成の洗剤組成物を 35 kg 単位で製造した。このミキサーは攪拌羽根と解砕／分散用チョッパーに相当する剪断機を具備するものである。

操作は以下のように実施した。

<粉体混合>

固体成分である、トリポリリン酸ナトリウム（STPP：平均粒径 11.2 μ

m) 7.0重量部、炭酸ナトリウム（ライト灰：セントラル硝子（株）製、平均粒径 $5.6 \pm 1 \mu\text{m}$ ）12.72重量部、及び蛍光剤0.11重量部を、レディゲミキサーにより、攪拌羽根回転数130rpm（周速度 3.4 m/s ）、剪断機回転数2850rpm（周速度 2.7 m/s ）の条件で1分間混合した。

<反応開始剤添加>

48%NaOH水溶液（0.51重量部）をミキサー中に反応開始剤として加え、同じ混合条件で1分30秒間混合した。

<中和>

ミキサーを前記と同条件で作動させながら、予め混合させておいた直鎖アルキルベンゼンスルホン酸（LAS：分子量322）10.19重量部及び98%硫酸0.58重量部を4分間で加えた。この間、ミキサージャケットには 25°C の水を通して冷却した。この段階を通して、反応混合物は粒状であった。なお、上記のLASはSO₃ガススルホン化法により製造されたものであり、0.16重量部の硫酸を含有するものであった。即ち、LAS1モル中硫酸を0.05モル含むものであった。また、中和の際のLASと硫酸との割合は、LAS1モルに対して硫酸0.24モルであった。炭酸ナトリウムはLASと硫酸の中和に必要な量の約5倍であった。

LAS添加後、引き続きミキサーを同条件で3分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結した。また、添加開始直後より通気（ 300 L/min ）を行った。

<液体成分の添加・表面改質>

中和反応及び造粒操作が完了した時点で、ミキサーを前記と同条件で作動させながら、40重量%アクリル酸マレイン酸コポリマー（有効分0.44重量部）水溶液をミキサーに加え1分30秒間混合し、続いて表面改質剤として平均粒径 $4 \mu\text{m}$ のゼオライト（4.20重量部）を加え、さらに2分間ミキサーを作動させることにより表面改質処理を行った。なお、上記ゼオライトは0.84重量部

の結晶水を含有するものであった。

得られた洗剤組成物の粒子は、 $1400\mu\text{m}$ パス収率が83.8%、平均粒径が $469\mu\text{m}$ 、嵩密度が 753g/L 、流動性が6.3秒であり、優れた物性の粒子であった。

<アフターブレンド>

回転ドラムを用いて、酵素（0.18重量部）と前記で得られた洗剤組成物を混合し、更に香料（0.07重量部）を噴霧し、高嵩密度洗剤組成物の最終粉末を得た。

実施例12～22、比較例11～19

表5及び表6に示す原料を表中に記載の配合量用いて、実施例11と同様にし、高嵩密度洗剤組成物の最終粉末を得た。ただし、実施例18～20においては、中和工程において所定の操作の終了後、脂肪酸（炭素数14～18のもの）、ノニオン界面活性剤（エチレンオキサイド付加モル数6のもの）を表5に記載の配合量添加し、1分間混合を行った。得られた高嵩密度洗剤組成物の組成、物性等について表7～表10に示す。

なお、破壊荷重はレオメーター（不動工業（株）製、NRM-3002D）を用いて測定した。

表 5

実施例	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9	2 0	2 1	2 2
<粉体混合> STPP 炭酸ナトリウム ゼオライト 粉末硫酸ナトリウム 蛍光剤	7.00 12.72 — — 0.11	7.00 12.06 — — 0.11	7.00 11.78 — — 0.11	7.00 13.36 — — 0.11	5.95 14.11 — — 0.11	7.00 10.40 — — 0.11	7.00 9.37 — — 0.11	7.70 12.95 — — 0.11	7.70 13.99 — — 0.11	— 13.99 7.70 — 0.11	— 12.65 7.00 — 0.11	7.00 10.97 — 1.75 0.11
<反応開始剤添加> 48重量%NaOH水溶液	0.51	0.51	0.51	—	—	0.61	0.66	0.37	0.27	—	—	0.51
<中和> LAS 9.8重量%硫酸 8.5重量%リン酸 (通気量 [L/min]) 脂肪酸 非イオン界面活性剤	10.19 0.58 — 300 — —	10.19 1.82 — 300 — —	10.19 2.31 — 300 — —	10.19 0.58 — 300 — —	10.19 — 0.74 300 — —	12.22 1.29 — 300 — —	13.24 1.40 — 300 — —	7.47 0.87 — 300 0.49 1.40	5.43 0.90 — 300 0.49 2.45	5.43 0.90 — 300 0.49 2.45	10.19 1.08 — 300 — —	10.19 0.58 — 300 — —
<液体成分添加・ 表面改質> アクリル酸マレイン酸 コポリマー ゼオライト	0.44 — 4.20	0.44 — 4.20	0.44 — 4.20	0.44 — 4.20	0.44 — 4.20	0.44 — 4.20	0.44 — 4.20	— — 4.20	— — 4.20	— — 4.20	0.44 — 4.20	0.44 — 4.20
<アフターブレンド> 酵素 香料	0.18 0.07	0.18 0.07	0.18 0.07	0.18 0.07	0.18 0.07	0.18 0.07	0.18 0.07	0.18 0.07	0.18 0.07	0.18 0.07	0.18 0.07	0.18 0.07
無機酸/液体酸前駆体 [mol/mol]	0.24	0.65	0.81	0.24	0.28	0.40	0.40	0.44	0.65	0.65	0.40	0.24

配合量は重量部で示されている。

表 6

比較例	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9
<粉体混合> STP 炭酸ナトリウム ゼオライト 粉末硫酸ナトリウム 蛍光剤	7.00 13.05 — — 0.11	7.00 13.68 — — 0.11	7.00 12.20 — 0.90 0.11	7.00 11.06 — — 0.11	7.00 10.10 — — 0.11	7.70 13.26 — — 0.11	7.70 14.34 — — 0.11	— 14.34 7.70 — 0.11	— 13.22 7.70 — 0.11
<反応開始剤添加> 48重量%NaOH水溶液	0.51	—	0.51	0.61	0.66	0.37	0.27	0.27	—
<中和> LAS 98重量%硫酸 85重量%リン酸 (通気量[L/min]) 脂肪酸 非イオン界面活性剤	10.19 — — 300 — —	10.19 — — 300 — —	10.19 — — 300 — —	12.22 — — 300 — —	13.24 — — 300 — —	7.47 — — 300 0.49 1.40	5.43 — — 300 0.49 2.45	5.43 — — 300 0.49 2.45	10.19 — — 300 — —
<液体成分添加・表面改質> アクリル酸マレイン酸 コポリマー ゼオライト	0.44 4.20	0.44 4.20	0.44 4.20	0.44 4.20	0.44 4.20	— 4.20	— 4.20	— 4.20	0.44 4.20
<アフターブレンド> 酵素 香料	0.18 0.07	0.18 0.07	0.18 0.07	0.18 0.07	0.18 0.07	0.18 0.07	0.18 0.07	0.18 0.07	0.18 0.07
無機酸/液体酸前駆体 [mol/mol]	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04

配合量は重量部で示されている。

表 7

実施例	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9	2 0	2 1	2 2
<中和・造粒操作後の 物性> 粉温〔℃〕 破壊荷重〔gf〕 平均粒径〔μm〕	80.1 673 560	87.3 520 488	92.3 470 450	79.2 690 583	73.7 930 570	84.3 850 850	90.0 950 1785	79.4 226 290	72.0 57 241	68.8 51 339	80.8 502 580	79.5 659 545
<表面改質操作後の 物性> 粉温〔℃〕 平均粒径〔μm〕 収率〔%〕 嵩密度〔g/L〕 流動性〔秒〕	69.5 469 83.8 753 6.3	71.1 400 86.0 723 6.6	74.5 380 87.0 724 6.8	68.1 490 83.1 731 6.4	64.2 470 79.2 816 6.1	70.9 670 73.0 725 6.4	75.4 1567 30.0 719 6.8	66.5 493 87.9 791 6.0	63.2 445 78.9 831 6.1	58.5 494 78.8 818 6.6	61.0 450 79.1 747 6.8	68.2 458 84.0 748 6.5

表 8

比較例	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9
<中和・造粒操作後の物性> 粉温〔℃〕 破壊荷重〔gf〕 平均粒径〔μm〕	73.0 1124 879	68.9 1163 970	73.1 1100 940	76.8 1606 3055	※※※※	68.1 723 390	60.1 130 299	56.7 147 463	67.8 948 750
<表面改質操作後の物性> 粉温〔℃〕 平均粒径〔μm〕 収率〔%〕 嵩密度〔g/L〕 流動性〔秒〕	64.5 670 69.8 841 6.2	62.6 710 63.7 788 6.4	62.1 720 65.0 831 6.3	63.5 2033 12.0 692 8.7	※※※※※	58.5 1313 53.2 847 6.1	55.1 1173 32.9 864 6.6	54.3 964 57.4 848 6.9	55.4 590 76.3 769 6.9

※: 中和物が餅状になり造粒不能

表 9

実施例	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9	2 0	2 1	2 2
L A S - N a	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	36.00	39.00	22.00	16.00	16.00	30.00	30.00
石鹼	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.50	1.50	1.50	0.00	0.00
S T P P	20.00	20.00	20.00	20.00	17.00	20.00	20.00	22.00	22.00	0.00	0.00	20.00
ゼオライト	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	34.00	32.00	12.00
炭酸ナトリウム*	30.40	24.80	22.50	31.30	32.30	20.80	17.10	31.30	35.00	35.00	28.70	25.40
硫酸ナトリウム	3.00	8.00	10.00	3.00	0.50	6.00	6.50	4.00	4.00	4.00	5.00	8.00
リン酸ナトリウム***	0.00	0.00	0.00	0.00	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
コポリオン	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50
非界面活性剤	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.00	7.00	7.00	0.00	0.00
蛍光剤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
香料	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
香水	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
水分	3.10	3.70	4.00	2.20	3.70	3.70	3.90	2.20	1.50	1.50	2.80	3.10
硫酸ナトリウム**	3.14	8.43	11.14	未測定	未測定	6.14	6.57	4.55	未測定	未測定	5.43	未測定

*：原料組成より算出される量

**：化学的に求められた量

***：アクリル酸マレイン酸コポリマー

表 10

比較例	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9
L A S - N a	30.00	30.00	30.00	36.00	39.00	22.00	16.00	16.00	30.00
石鹼	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.50	1.50	1.50	0.00
S T P P	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	22.00	22.00	0.00	0.00
ゼオライト	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	34.00	32.00
炭酸ナトリウム*	33.20	34.10	30.20	26.75	23.60	34.80	38.65	38.65	33.70
硫酸マレイン酸	0.50	0.50	3.00	0.55	0.60	0.50	0.45	0.45	0.50
アクリル酸	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.00	0.00	0.00	0.50
コポリマー									
非イオン界面活性剤	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	4.00	7.00	7.00	0.00
蛍光剤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
香料	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
水分	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	2.80	1.90	2.80	3.20	3.30	2.20	1.40	1.40	2.30
硫酸ナトリウム**	0.54	未測定	未測定	未測定	未測定	0.34	未測定	未測定	0.50

* : 原料組成より算出される量

** : 化学的に求められた量

上記の表 5～表 10 の結果より、所定量の無機酸の存在下で乾式中和を行うことにより、粒径の小さな高嵩密度洗剤組成物を高収率で得ることができる（実施例 11～実施例 22）。また、実施例 18～実施例 21 から、本発明の製造方法は、洗剤の組成に限定されることなく所望の効果を発揮でき、特に無リン洗剤の製造にも好適に適用できる。特に実施例 11～実施例 13 においては、液体酸前駆体に対する無機酸のモル比の増加に伴い、得られる洗剤粒子の粒径がより小さくなることから、上記モル比を制御することにより所望の粒径の洗剤粒子を得ることができる。

一方、中和時の無機酸量が少ない例では、粒子は大きいものであり、1400 μm パス収率や平均粒径は実施例より劣っていた（比較例 11）。また、粉碎した硫酸ナトリウムを添加しても、得られる洗剤粒子の粒径は大きいものであり、硫酸添加による効果と同様の効果は得られなかった（比較例 13）。

実施例 16 と比較例 14、及び実施例 17 と比較例 15 から、得られる洗剤組成物中の陰イオン界面活性剤（LAS-Na）の濃度が高くなるにしたがい、1400 μm パス収率や平均粒径の差がより顕著に見られることから、本発明の製造方法は、洗剤組成物中の陰イオン界面活性剤の濃度が高い場合に好適に適用できることが分かった。

また、実施例 18 及び比較例 16 から、陰イオン界面活性剤（LAS-Na）の濃度が低い場合には、無機酸添加によって洗剤組成物の細孔表面積が増大し、小粒径を維持したまま非イオン界面活性剤等の液体原料を多量に配合できる。

また、上記の実施例 11～実施例 21 で得られた洗剤組成物を X 線回折分析に付したが、硫酸ナトリウム等の無機塩の回折ピークは見られなかった。

産業上の利用の可能性

所定量の無機酸の存在下で、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体を水溶性固体アルカリ無機物質で中和することにより、粒径の小さな高嵩密度洗剤組

成物を高収率で得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 非石鹼性陰イオン界面活性剤及びX線回折法で検出されない無機塩を含有する洗剤粒子であって、モル比にて〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝0.1～1.0である洗剤粒子。
2. 洗剤粒子中の非石鹼性陰イオン界面活性剤が28重量％以上50重量％未満である請求項1記載の洗剤粒子。
3. 洗剤粒子中の非石鹼性陰イオン界面活性剤が10重量％以上28重量％未満であり、且つモル比にて〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝0.3～1.0である請求項1記載の洗剤粒子。
4. 非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体を、水溶性固体アルカリ無機物質で乾式中和を行う工程を有する洗剤粒子の製造方法であって、乾式中和を行うにあたり、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体1モルに対して、無機酸を0.1～1.0モルの比率で存在させる洗剤粒子の製造方法。
5. 乾式中和を行う工程の後、さらに流動助剤を添加して表面改質を行う工程を有する請求項4記載の製造方法。
6. 乾式中和を行う工程の後、さらに液体成分を添加する工程を有する請求項4記載の製造方法。
7. 液体成分を添加する工程の後、さらに流動助剤を添加して表面改質を行う工程を有する請求項6記載の製造方法。

8. 非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体が SO_3 ガススルホン化法によって得られる直鎖アルキルベンゼンスルホン酸である、請求項4～7いずれか記載の製造方法。
9. 非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体に予め存在している無機酸の量が、該液体酸前駆体1モルに対して、0.09モル以下である請求項4～8いずれか記載の製造方法。
10. 無機酸が硫酸又はリン酸である請求項4～9いずれか記載の製造方法。
11. 得られる洗剤粒子中の非石鹼性陰イオン界面活性剤が28重量%以上50重量%未満であって、モル比にて〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝0.1～1.0である請求項4～10いずれか記載の製造方法。
12. 得られる洗剤粒子中の非石鹼性陰イオン界面活性剤が10重量%以上28重量%未満であって、モル比にて〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝0.3～1.0である請求項4～10いずれか記載の製造方法。
13. 請求項1～3いずれか記載の洗剤粒子を、又は請求項4～12いずれか記載の製造方法により得られる洗剤粒子を含有してなる、嵩密度500g/L以上の高嵩密度洗剤組成物。

THIS PAGE BLANK (USE)

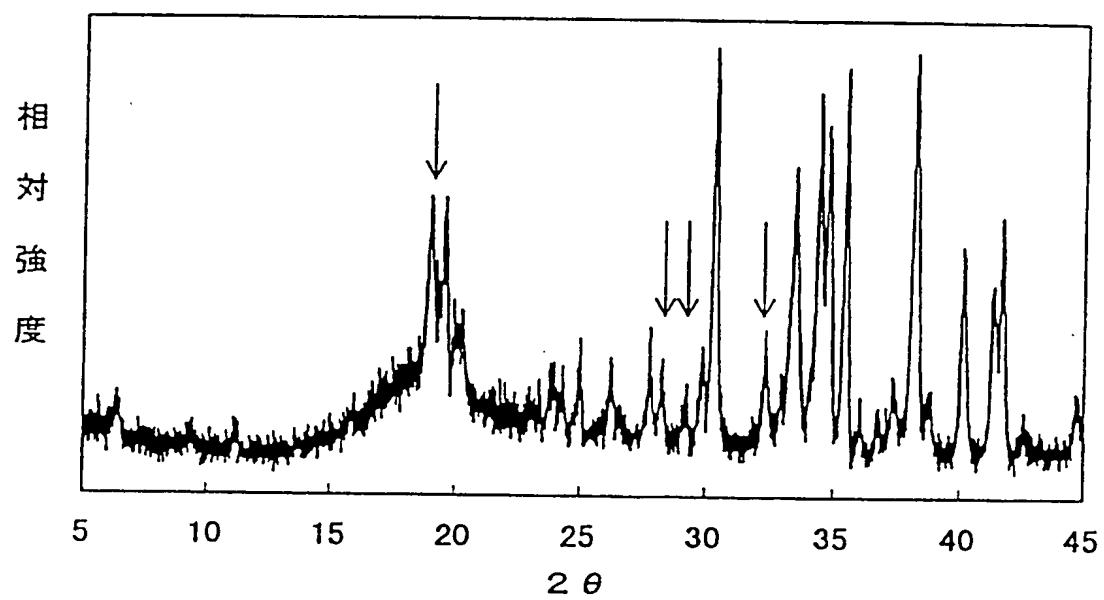


図 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

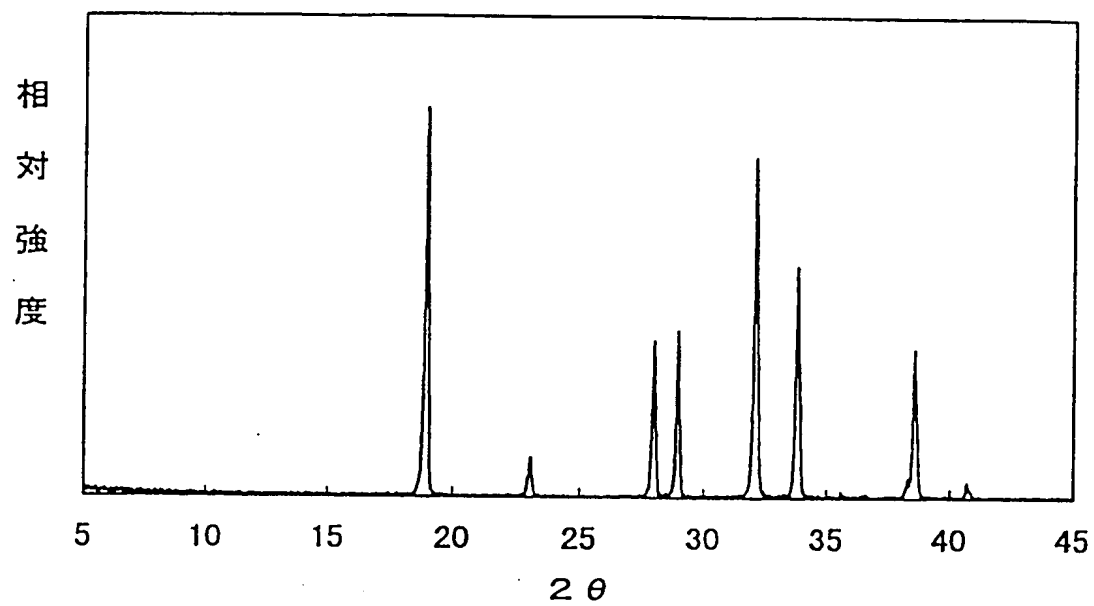


図 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

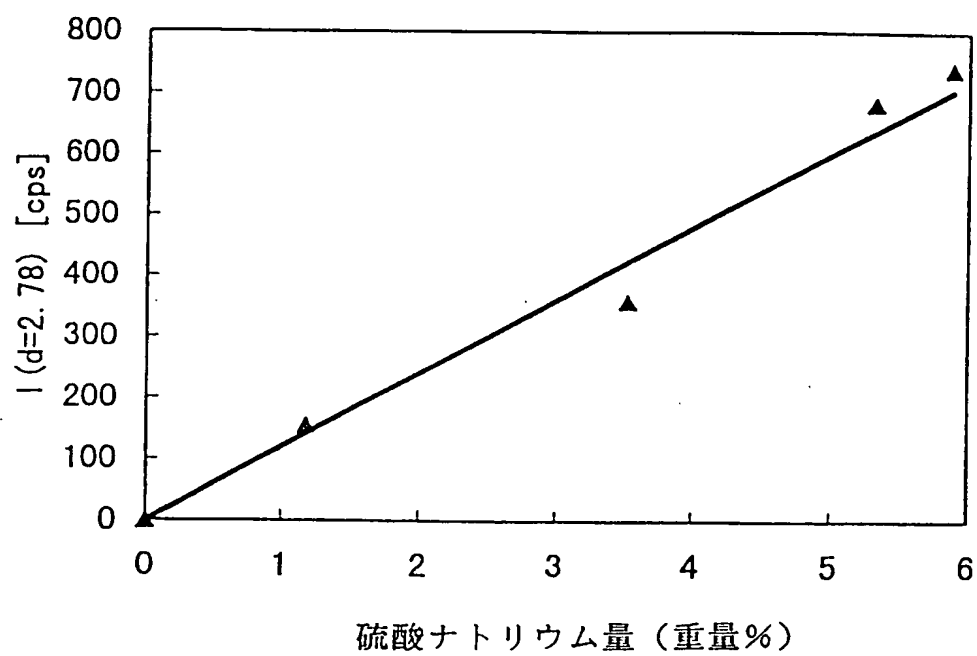


図 3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

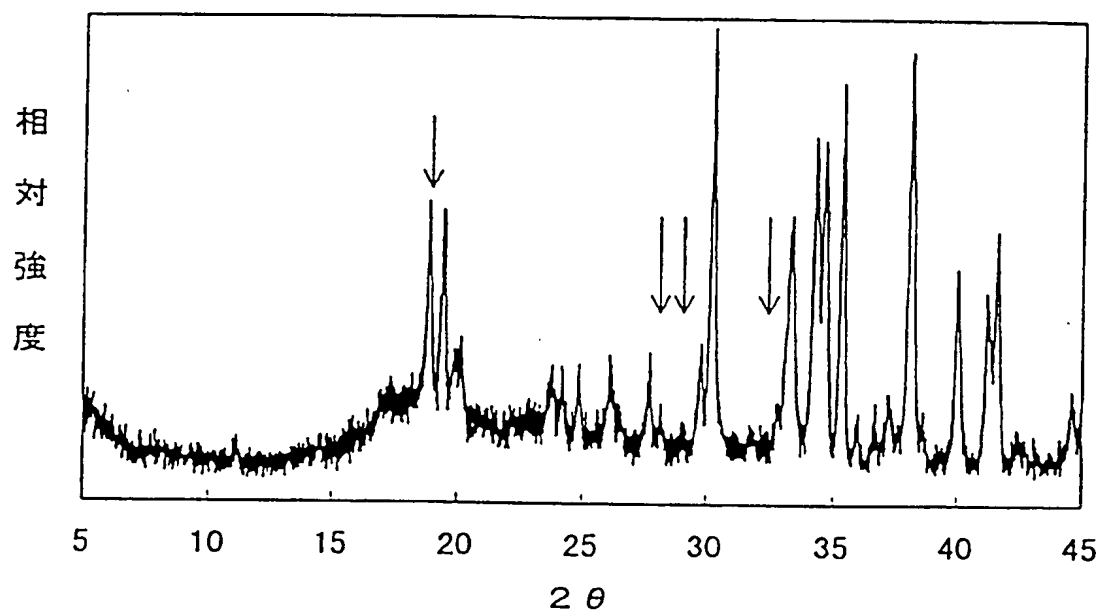


図 4

THIS PAGE BLANK (USPTO.)

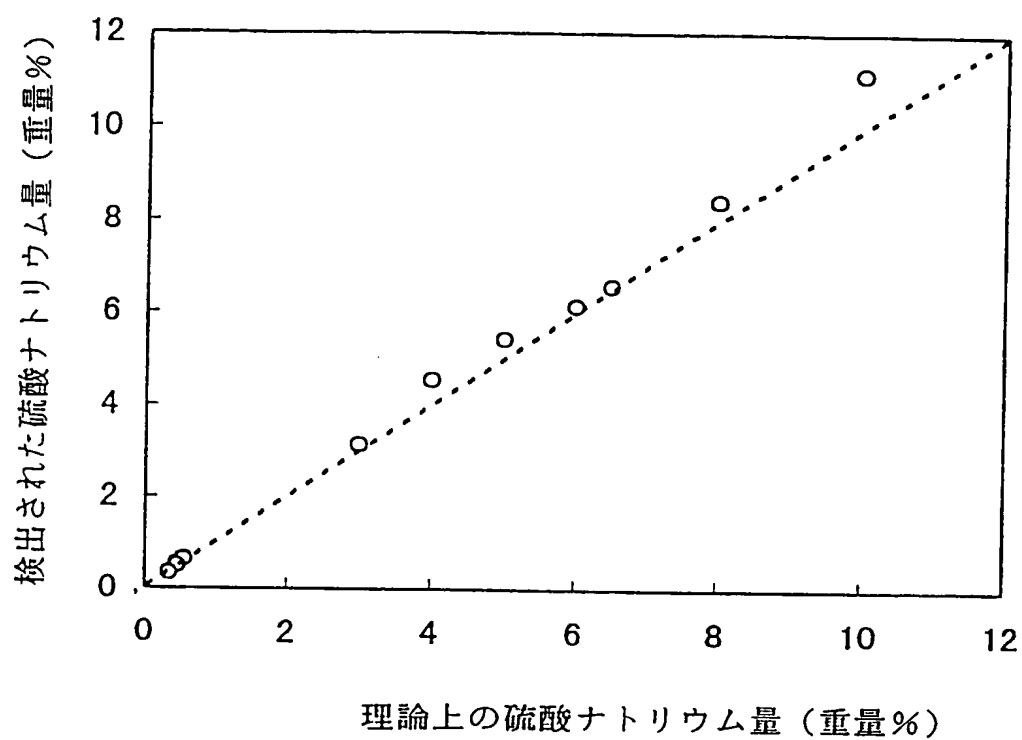


図 5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

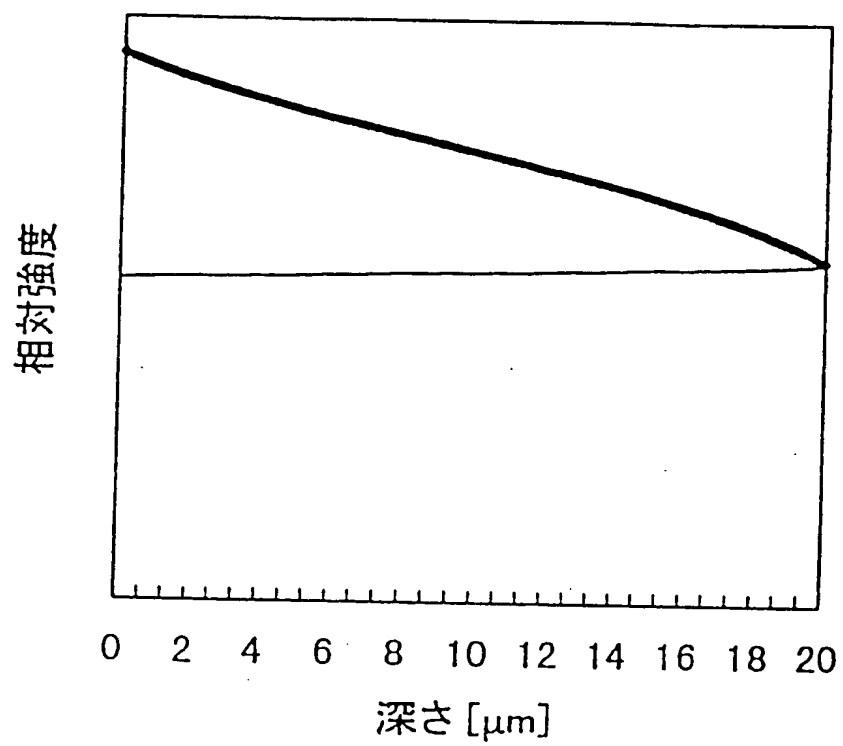


図 6

THIS PAGE BLANK (USPTO)

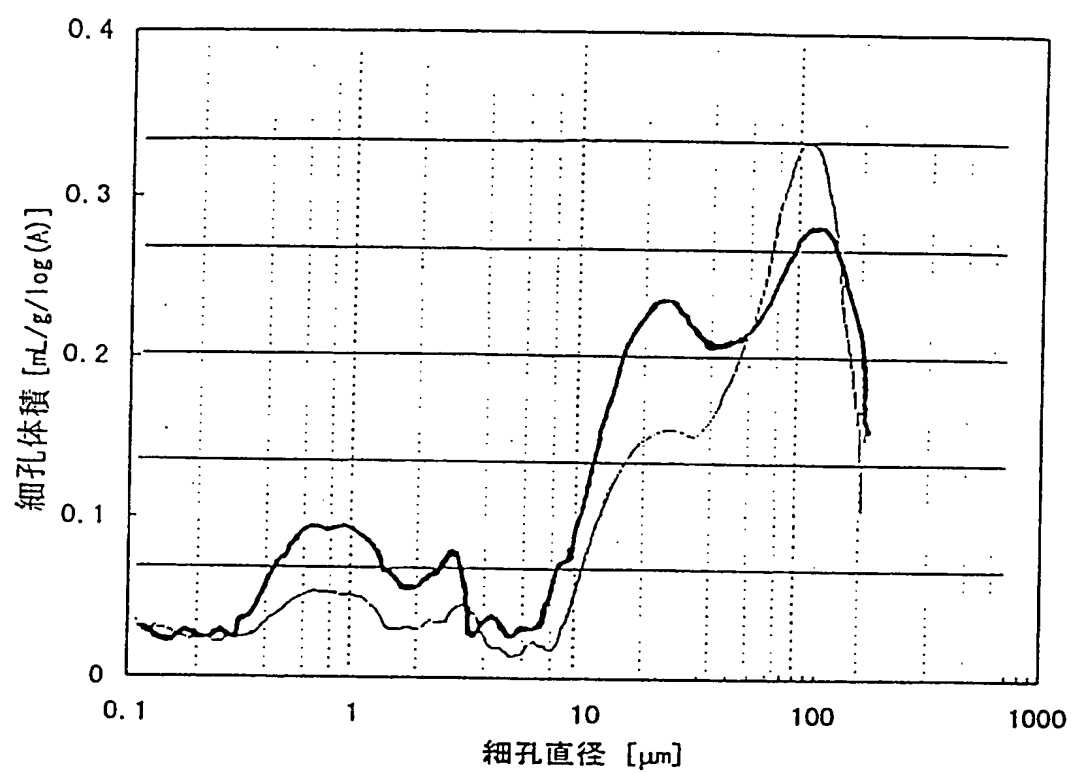


図 7

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C11D17/06, C11D3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C11D17/06, C11D3/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2-29500, A (Colgate-Palmolive Co.), January 31, 1990 (31. 01. 90), Page 3, lower right column, line 14 to page 4, upper left column, line 4; page 4, upper right column, line 14 to lower left column, line 7; page 6, lower right column, lines 12 to 19; example 1 & EP, 345090, A1 & US, 4919847, A	1 - 13
X	JP, 8-170100, A (The Proctor & Gamble Co.), July 2, 1996 (02. 07. 96), Claim; Par. Nos. 0041, 0049 & US, 5633224, A	1 - 13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

November 7, 1997 (07. 11. 97)

Date of mailing of the international search report

November 18, 1997 (18. 11. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. ⁴ C 1 1 D 1 7 / 0 6, C 1 1 D 3 / 0 4		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. ⁴ C 1 1 D 1 7 / 0 6, C 1 1 D 3 / 0 4		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 2-29500, A (コルゲート・パーモリブ・カンパニー) 31. 1月. 1990 (31. 01. 90) 第3頁右下欄第14行~第4頁左上欄第4行、第4頁右上欄第14行~左下欄第7行、 第6頁右下欄第12~19行、実施例1 & E P, 345090, A1 & U S, 4919847, A	1-13
X	J P, 8-170100, A (ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー) 2. 7月. 1996 (02. 07. 96) 特許請求の範囲、0041欄、0049欄 & U S, 5633224, A	1-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
07. 11. 97	18.11.97	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 H 9 5 4 6
日本国特許庁 (ISA/J P)	唐 木 以 知 良 印	
郵便番号 100	電話番号 03-3581-1101	内線 3443
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

THIS PAGE BLANK (USPTO)


PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 97-023-PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 97/03095	国際出願日 (日.月.年) 03.09.97	優先日 (日.月.年) 06.09.96
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. ⁸ C11D17/06, C11D3/04, C11D11/04		
出願人 (氏名又は名称) 花王株式会社		

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 5 ページからなる。
☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 3 ページである。
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
I ☒ 国際予備審査報告の基礎
II ☐ 優先権
III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
IV ☐ 発明の単一性の欠如
V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
VI ☐ ある種の引用文献
VII ☐ 国際出願の不備
VIII ☒ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 18.02.98	国際予備審査報告を作成した日 04.11.98	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤原 浩子	4H 9546 
		電話番号 03-3581-1101 内線 3444

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とする)

☐ 出願時の国際出願書類

<input checked="" type="checkbox"/>	明細書	第	1-49	ページ、	出願時のもの
	明細書	第		ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
	明細書	第		ページ、	付の書簡と共に提出されたもの
	明細書	第		ページ、	付の書簡と共に提出されたもの

<input checked="" type="checkbox"/>	請求の範囲	第	7	項、	出願時に提出されたもの
	請求の範囲	第		項、	PCT 19条の規定に基づき補正されたもの
	請求の範囲	第		項、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
	請求の範囲	第	1-6, 8-10, 13	項、	17.07.98 付の書簡と共に提出されたもの
	請求の範囲	第		項、	付の書簡と共に提出されたもの

<input checked="" type="checkbox"/>	図面	第	1-7	図、	出願時に提出されたもの
	図面	第		ページ/図、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
	図面	第		ページ/図、	付の書簡と共に提出されたもの
	図面	第		ページ/図、	付の書簡と共に提出されたもの

2. 補正により、下記の書類が削除された。

<input type="checkbox"/>	明細書	第		ページ
<input checked="" type="checkbox"/>	請求の範囲	第	11, 12	項
<input type="checkbox"/>	図面	第		ページ/図

3. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT 規則70.2(c))

4. 追加の意見(必要ならば)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	6-9	有
	請求の範囲	1-5, 10, 13	無
進歩性 (IS)	請求の範囲	9	有
	請求の範囲	1-8, 10, 13	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-10, 13	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明

A.

(1) 請求の範囲 1-5、10

国際調査報告で引用された文献1 (JP, 2-29500, A (コルゲート・パームリブ・カンパニ-) 31.1月, 1990 (31.01.90) 第3頁右下欄第12行~第4頁左上欄第4行、第4頁右上欄第14行~左下欄第7行、第6頁右下欄第12~19行、第7頁右下欄第10~18行、実施例1) には、アニオン性有機合成洗剤用酸を乾式中和する際には、炭酸ナトリウムや重炭酸ナトリウムのようなアルカリ塩粉末を使用すること、中和される洗剤用酸は、硫酸化剤、スルホン化剤又はそれらの副生物 (例えば、硫酸) を含有していてもよく、従って中和反応においてはしばしば硫酸ナトリウムが生成すること、一般に洗剤用酸が直鎖状ドデシルベンゼンスルホン酸の場合、スルホン酸の濃度は80~100%、硫酸が0~20%であること、中和された洗剤をゼオライト等のキャリア粒子に噴霧して洗剤の小球体を生成させること及び乾燥処理した生成物は20~35%の洗剤塩を含むことが記載されており、請求の範囲1-5、10に記載の洗剤粒子の各成分量は重複するものであって、文献1に記載の製造方法と請求の範囲3-5、10の製造方法との間に構成上の相違点を見いだせないし、また、上記製造方法により製造された文献1に記載の洗剤粒子と請求の範囲1、2の洗剤粒子との間に構成上の相違点を見いだすことができない。

(3) 請求の範囲 6、7

文献1には、香料等の補助剤を含むことが記載されているから、乾式中和工程後に液体成分を添加することは、当業者が適宜なし得ることであり、請求の範囲6、7は文献1により進歩性を有さない。

(4) 請求の範囲 8

文献1には、アルキルベンゼンスルホン酸はアルキルベンゼンのような親油性物質又はヒドロカルビルベースの物質に対する硫酸化 (スルホン化) により得られることが記載されており、新たに引用した文献2 (化学大辞典編集委員会編、化学大辞典5、縮刷版、共立出版株式会社、1989年、p. 226) には、三酸化硫黄によるスルホン化が記載されているから、文献1のスルホン化に三酸化硫黄を使用することは、当業者が容易に想到し得ることである。

(5) 請求の範囲 13

文献1には、生成した洗剤組成物の嵩密度が約0.6g/ccであることが記載されているから、請求の範囲13は文献1により新規性を有さない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付についての意見を次に示す。

・請求項1、2に係る発明について

明細書には、無機酸を0.1～1.0モル存在させて乾式中和させる方法で製造した洗剤粒子がX線回折法で検出されない無機塩を含有していることが記載され、かかる無機塩が粒子表面近傍に多く存在することにより、特有の作用効果を奏することが記載されている。

しかしながら、明細書の記載からは、X線回折法で検出されない無機塩が存在しさえすれば、その製法や存在形態によらず、特有の効果を奏するかどうかは明らかであるとはない。

従って、請求項1、2に係る発明のうち、上記製法以外の方法で製造された洗剤粒子については、当業者が発明を実施しうる程度に明細書の裏付けがされていないと認められる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V. 2 欄の続き

B.

(1) 請求の範囲 1、2

国際調査報告で引用した文献 3 (JP, 8-170100, A(ザ・プロクター・エンド・ギャンブル・カンパニー) 2. 7 月, 1996 (02. 07. 96) 特許請求の範囲、0029 欄、0041 欄、0049 欄) には、洗剤陰イオン界面活性剤 5～約 50% を含む粒状洗剤組成物の陰イオン界面活性剤が無機アルカリ性物質による酸前駆物質の乾式中和によって調製されること、酸前駆物質であるアルキルベンゼンスルホン酸は、スルホン酸活性分約 85～98%、硫酸約 0.5～1.2% を含有することが記載されており、各成分の配合量は請求の範囲 1、2 の洗剤粒子と重複しているし、本願明細書に記載された請求の範囲 1、2 の洗剤粒子の製法と異なるところがないから、文献 1 に記載の洗剤粒子と請求の範囲 1、2 の洗剤粒子との間に構成上の相違点を見いだすことができない。

(2) 請求の範囲 3-5、10

文献 3 には、上記のように硫酸が約 0.5～1.2% 含有した状態で中和を行うことが記載されているから、請求の範囲 3-5、10 は文献 1 により新規性を有さない。

(3) 請求の範囲 6、7

文献 3 には、香料等の雑成分を含むことが記載されているから、乾式中和工程後に液体成分を添加することは、当業者が適宜なし得ることであり、請求の範囲 6、7 は文献 1 により進歩性を有さない。

(4) 請求の範囲 8

文献 3 には、アルキルベンゼンスルホン酸の副生物は硫酸であることが記載されているし、文献 2 に記載されているように、三酸化硫黄によるスルホン化は周知であるから、文献 3 のアルキルベンゼンスルホン酸の製造方法として三酸化硫黄によるスルホン化を採用することは、当業者が容易に想到し得ることである。

(5) 請求の範囲 13

文献 3 には、生成した粒状洗剤組成物の嵩組成物密度が約 600g/l～約 1000g/l であることが記載されているから、請求の範囲 13 は文献 3 により新規性を有さない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

請 求 の 範 囲

1. (補正後) 非石鹼性陰イオン界面活性剤及びX線回折法で検出されない無機塩を含有する洗剤粒子であって、モル比にて〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝0.1～1.0であり、非石鹼性陰イオン界面活性剤が2.8重量%以上5.0重量%未満である洗剤粒子。

2. (補正後) 非石鹼性陰イオン界面活性剤及びX線回折法で検出されない無機塩を含有する洗剤粒子であって、モル比にて〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝0.3～1.0であり、非石鹼性陰イオン界面活性剤が1.5重量%以上2.8重量%未満である洗剤粒子。

3. (補正後) 非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体を、水溶性固体アルカリ無機物質で乾式中和を行う工程を有する洗剤粒子の製造方法であって、乾式中和を行うにあたり、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体1モルに対して、無機酸を0.1～1.0モルの比率で存在させ、そして得られる洗剤粒子中の非石鹼性陰イオン界面活性剤を2.8重量%以上5.0重量%未満とする、モル比にて〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝0.1～1.0である洗剤粒子の製造方法。

4. (補正後) 非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体を、水溶性固体アルカリ無機物質で乾式中和を行う工程を有する洗剤粒子の製造方法であって、乾式中和を行うにあたり、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体1モルに対して、無機酸を0.3～1.0モルの比率で存在させ、そして得られる洗剤粒子中の非石鹼性陰イオン界面活性剤を1.5重量%以上2.8重量%未満とする、モル比にて〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝0.1～1.0である洗剤粒子の製造方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

) = 0. 3 ~ 1. 0 である洗剤粒子の製造方法。

5. (補正後) 乾式中和を行う工程の後、さらに流動助剤を添加して表面改質を行う工程を有する請求項 3 又は 4 記載の製造方法。

6. (補正後) 乾式中和を行う工程の後、さらに液体成分を添加する工程を有する請求項 3 又は 4 記載の製造方法。

7. 液体成分を添加する工程の後、さらに流動助剤を添加して表面改質を行う工程を有する請求項 6 記載の製造方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

8. (補正後) 非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体が SO_3 ガススルホン化法によって得られる直鎖アルキルベンゼンスルホン酸である、請求項 3～7 いずれか記載の製造方法。

9. (補正後) 非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体に予め存在している無機酸の量が、該液体酸前駆体 1 モルに対して、0.09 モル以下である請求項 3～8 いずれか記載の製造方法。

10. (補正後) 無機酸が硫酸又はリン酸である請求項 3～9 いずれか記載の製造方法。

11. (削除)

12. (削除)

13. (補正後) 請求項 1 又は 2 記載の洗剤粒子を、又は請求項 3～10 いずれか記載の製造方法により得られる洗剤粒子を含有してなる、嵩密度 500 g/L 以上の高嵩密度洗剤組成物。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

12 March 1998 (12.03.98)

International application No.:

PCT/JP97/03095

Applicant's or agent's file reference:

97-023-PCT

International filing date:

03 September 1997 (03.09.97)

Priority date:

06 September 1996 (06.09.96)

Applicant:

NITTA, Hideichi et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

18 February 1998 (18.02.98)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 97-023-PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 9 7 / 0 3 0 9 5	国際出願日 (日.月.年) 0 3 . 0 9 . 9 7	優先日 (日.月.年) 0 6 . 0 9 . 9 6
出願人 (氏名又は名称) 花王株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

2. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

3. ☐ この国際出願は、ヌクレオチド及び／又はアミノ酸配列リストを含んでおり、次の配列リストに基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願と共に提出されたもの

☐ 出願人がこの国際出願とは別に提出したもの

☐ しかし、出願時の国際出願の開示の範囲を越える事項を含まない旨を記載した書面が添付されていない

☐ この国際調査機関が書換えたもの

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第Ⅲ欄 要約（第1ページの5の続き）

本発明は、非石鹼性陰イオン界面活性剤及びX線回折法で検出されない無機塩を含有する洗剤粒子であって、モル比にて〔X線回折法で検出されない無機塩〕／〔非石鹼性陰イオン界面活性剤〕＝0.1～1.0である洗剤粒子、並びに非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体を、水溶性固体アルカリ無機物質で乾式中和を行う工程を有する洗剤粒子の製造方法であって、乾式中和を行うにあたり、非石鹼性陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体1モルに対して、無機酸を0.1～1.0モルの比率で存在させる洗剤粒子の製造方法の発明である。上記洗剤粒子は、極めて低い粒子粘着性を示し、より多くの細孔を有するという特徴をもち、上記洗剤粒子を用いることにより、粒径の小さな高嵩密度洗剤組成物を高収率で得ることができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C 1 1 D 1 7 / 0 6, C 1 1 D 3 / 0 4

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C 1 1 D 1 7 / 0 6, C 1 1 D 3 / 0 4

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 2-29500, A (コルゲート・パーモリブ・カンパニー) 31. 1月. 1990 (31. 01. 90) 第3頁右下欄第14行~第4頁左上欄第4行、第4頁右上欄第14行~左下欄第7行、 第6頁右下欄第12~19行、実施例1 & EP, 345090, A1 & US, 4919847, A	1-13
X	J P. 8-170100, A (ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー) 2. 7月. 1996 (02. 07. 96) 特許請求の範囲、0041欄、0049欄 & US, 5633224, A	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 11. 97

国際調査報告の発送日

18.11.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

唐木 以知良



4 H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

THIS PAGE BLANK (USPTO)

CLAIMS:

1. Detergent granules comprising a non-soap,
anionic surfactant and an inorganic salt undetectable by
5 X-ray diffraction method, wherein the molar ratio of
[inorganic salt undetectable by X-ray diffraction
method]/[non-soap, anionic surfactant] is from 0.1 to 1.0.

2. The detergent granules according to claim 1,
10 wherein the non-soap, anionic surfactant is contained in
the detergent granules in an amount of 28% by weight or
more and less than 50% by weight.

3. The detergent granules according to claim 1,
15 wherein the non-soap, anionic surfactant is contained in
the detergent granules in an amount of 10% by weight or
more and less than 28% by weight, and wherein the molar
ratio of [inorganic salt undetectable by X-ray diffraction
method]/[non-soap, anionic surfactant] is from 0.3 to 1.0.

20 4. A method for producing detergent granules,
comprising the step of dry-neutralizing a liquid acid
precursor of a non-soap, anionic surfactant with a water-
soluble, solid, alkali inorganic substance, wherein a dry-
25 neutralizing step is carried out in the presence of 0.1 to

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1.0 mol of an inorganic acid per mol of said liquid acid precursor of a non-soap, anionic surfactant.

5. The method according to claim 4, further
5 comprising the step of adding a free-flowing aid after the dry-neutralizing step, to surface-modify the detergent granules.

6. The method according to claim 4, further
10 comprising the step of adding a liquid component after the dry-neutralizing step.

7. The method according to claim 6, further
comprising the step of adding a free-flowing aid after the
15 step of adding a liquid component, to surface-modify the detergent granules.

8. The method according to any one of claims 4 to
7, wherein said liquid acid precursor of a non-soap,
20 anionic surfactant is a linear alkylbenzenesulfonic acid obtained by SO_3 gas sulfonation method.

9. The method according to any one of claims 4 to
8, wherein an amount of an inorganic acid preexisting in
25 the liquid acid precursor of a non-soap, anionic

THIS PAGE BLANK (USPTO)

surfactant is 0.09 mol or less per mol of said liquid acid precursor.

10. The method according to any one of claims 4 to 9, wherein said inorganic acid is sulfuric acid or phosphoric acid.

11. The method according to any one of claims 4 to 10, wherein the resulting detergent granules contain the non-soap, anionic surfactant in an amount of 28% by weight or more and less than 50% by weight, and have a molar ratio of [inorganic salt undetectable by X-ray diffraction method]/[non-soap, anionic surfactant] of from 0.1 to 1.0.

12. The method according to any one of claims 4 to 10, wherein the resulting detergent granules contain the non-soap, anionic surfactant in an amount of 10% by weight or more and less than 28% by weight in the detergent granules, and have a molar ratio of [inorganic salt undetectable by X-ray diffraction method]/[non-soap, anionic surfactant] of from 0.3 to 1.0.

13. A high-bulk density detergent composition having a bulk density of 500 g/L or more, comprising the detergent granules according to any one of claims 1 to 3,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 94 -

or the detergent granules obtainable by the method of any one of claims 4 to 12.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

6
TT
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

09/254474

0500

17F1

1751

Applicant's or agent's file reference 97-023-PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP97/03095	International filing date (day/month/year) 03 September 1997 (03.09.1997)	Priority date (day/month/year) 06 September 1996 (06.09.1996)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C11D 17/06, C11D 3/04, C11D 11/04		
Applicant KAO CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

RECEIVED
DEC 27 1997
1700 MAIL ROOM

Date of submission of the demand 18 February 1998 (18.02.1998)	Date of completion of this report 04 November 1998 (04.11.1998)
Name and mailing address of the IPEA/JP Japanese Patent Office, 4-3 Kasumigaseki 3-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan Facsimile No.	Authorized officer Telephone No. (81-3) 3581 1101

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP97/03095

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-49, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 7, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1-6,8-10,13, filed with the letter of 17 July 1998 (17.07.1998),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1-7, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. 11,12
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP97/03095

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	6-9	YES
	Claims	1-5,10,13	NO
Inventive step (IS)	Claims	9	YES
	Claims	1-8,10,13	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10,13	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

A.

(1) Claims 1-5, 10

Document 1 [JP, 2-29500, A (Colgate-Palmolive Company), 31 January, 1990 (31.01.90), page 3, lower right column, line 12 to page 4, upper left column, line 4; page 4, upper right column, line 14 to lower left column, line 7; page 6, lower right column, lines 12-19; page 7, lower right column, lines 10-18; working example 1] cited in the ISR discloses the following: 1) in the case of dry neutralization of an acid for use in an anionic organic synthetic detergent, the idea of using an alkaline salt such as sodium carbonate or sodium bicarbonate in powder form; 2) the fact that it is acceptable if the detergent-use acid that is neutralized contains a sulfating agent, a sulfonating agent or a byproduct thereof (for example, sulfuric acid), in other words the fact that sodium sulfate is frequently produced in the neutralization reaction; 3) in the general case that the detergent-use acid is straight-chain dodecylbenzenesulfonic acid, the fact that the concentration of sulfonic acid is 80-100% and that of sulfuric acid 0-20%; 4) the idea of atomizing the neutralized detergent onto carrier particles of zeolite, for example, in order to produce small detergent globules; and 5) the fact that after treatment by drying the product contains 20-35% detergent salt. The quantities of the various components in the detergent particles disclosed in claims 1-5 and 10 duplicate those of document 1, and so no difference can be found between the manufacturing method disclosed in document 1 and the manufacturing method disclosed in claims 3-5 and 10 in terms of the constituent features; moreover, no difference can be found between the detergent particles manufactured using these manufacturing methods in terms of constituent features, i.e., between the detergent particles disclosed in document 1 and the detergent particles disclosed in claims 1 and 2.

(2) Claims 6, 7

Document 1 discloses the idea of including adjuvants such as perfumes, and so it is considered that a person skilled in the art would be able to add liquid components after the dry neutralization process as deemed appropriate, and thus that the subject matter of claims 6 and 7 does not involve an inventive step on account of document 1.

(3) Claim 8

Document 1 discloses the fact that an alkylbenzenesulphonic acid is obtained from sulfation (sulfonation) of a lipophilic substance such as an alkylbenzene or a substance that is a hydrocarbyl base. Moreover, newly cited document 2 [Kagaku Daijiten 5 (Large Dictionary of Chemistry 5) (reduced-size edition), (edited by the Kagaku Daijiten Editing Committee), Kyoritsu Publishing, 1989, page 226] discloses sulfonation using sulfur trioxide. It is thus considered that it would be easy for a person skilled in the art to conceive of using sulfur trioxide in the sulfonation in document 1.

(4) Claim 13

Document 1 discloses the fact that the detergent composition produced has a bulk density of about 0.6g/cc, and so it is considered that the subject matter of claim 13 is not novel on account of document 1.

B.

(1) Claims 1-2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP97/03095

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of Box V (Citations and explanations):

Document 3 [JP, 8-170100, A (The Proctor and Gamble Company), 2 July, 1996 (02.07.96), claims; column 0029; column 0041; column 0049] cited in the ISR discloses the manufacture of an anionic surfactant of a particulate detergent composition containing 5% to approximately 50% detergent anionic surfactant by means of dry neutralization of an acid precursor using an inorganic alkaline substance, and the fact that an alkylbenzenesulphonic acid, which is the above-mentioned acid precursor, contains about 85-98% sulphonic acid activated component and about 0.5-12% sulfuric acid. These component ratios are duplicated for the detergent particles in claims 1 and 2 of the description of the present application. Moreover, there is no difference between the manufacturing method of document 3 and the manufacturing method for the detergent particles in claims 1 and 2 of the description of the present application. Consequently, no difference can be found between the detergent particles disclosed in document 1 and the detergent particles of claims 1 and 2 in terms of the constituent features.

(2) Claims 3-5, 10

As mentioned above, document 3 discloses the idea of carrying out neutralization in a state where about 0.5-12% sulfuric acid is contained. It is thus considered that the subject matter of claims 3-5 and 10 is not novel on account of document 1.

(3) Claims 6, 7

Document 3 discloses the idea of including miscellaneous components such as perfumes, and so it is considered that a person skilled in the art would be able to add liquid components after the dry neutralization process as deemed appropriate, and thus that the subject matter of claims 6 and 7 does not involve an inventive step on account of document 1.

(4) Claim 8

Document 3 discloses the fact that sulfuric acid is a byproduct of an alkylbenzenesulphonic acid. Moreover, as is shown by the disclosures in document 2, sulfonation using sulfur trioxide is well known. It is thus considered that it would be easy for a person skilled in the art to conceive of using sulfonation by sulfur trioxide as the manufacturing method of the alkylbenzenesulphonic acid in document 3.

(5) Claim 13

Document 3 discloses the fact that the bulk density of the particulate detergent composition produced is between about 600g/l and about 1000g/l, and so it is considered that the subject matter of claim 13 is not novel on account of document 3.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP97/03095

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

- Concerning the invention of claims 1 and 2

The description discloses the fact that detergent particles manufactured by a method involving dry neutralization in the presence of 0.1-1.0 mol of an inorganic acid contain an inorganic salt that is not detected by X-ray diffractometry, and also the fact that the inorganic salt in question exists in large quantities near the surfaces of the particles, resulting in a special working effect.

However, it is not clear from the disclosures in the description whether or not this special effect would be achieved purely by the existence of this inorganic salt that is not detected by X-ray diffractometry and regardless of the manufacturing method and the form of existence.

Accordingly, it is considered that with regard to the invention of claims 1 and 2, the case for which the detergent particles are manufactured using a method other than the above-mentioned method is not supported by the description to an extent that the invention could be implemented by a person skilled in the art.

THIS PAGE BLANK (USPTO)